ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



32. BAND HEFT 4 MAI 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Gustav E. R. Schulze, Die Kristallstruktur von Radiumfluorid. (Eingegangen am 28. 3. 36.)

G. Halbedel, Meßmethoden und Messungen der Dielektrizitätskonstante amphoterer Elektrolyte. (Mit 21 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 4. 36.)

Franz Karl Münzberg, Austauschversuche mit Trioxybenzolen und schwerem Wasser. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 4. 36.)

Franz Karl Münzberg, Austauschversuche mit Dioxybenzolen. (Eingegangen am 2.4.36.)

Chr. Finbak und *O. Hassel*, Rotation von Anionenpolyedern in kubischen Kristallgittern. II. Die Borfluoride. (Eingegangen am 6. 4. 36.)

Carl Wagner und *Ernst Koch*, Die elektrische Leitfähigkeit der Oxyde des Kobalts und Eisens. (Mit einem Anhang über Rekristallisation von Zinkoxyd.) (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 14. 4. 36.)

Carl Wagner, Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. II. (Eingegangen am 14. 4. 36.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, die gleiche Anzahl auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Die Dispersion der magnetischen Drehung von Flüssigkeitsgemischen[1].

Von

H. Poltz.

(Aus dem Institut f. physikal. Chemie und Elektrochemie an der Universität Kiel.)

(Mit 39 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 2. 36.)

Zur Prüfung der Frage, inwieweit Messungen der magnetischen Rotationsdispersion an Mischungen geeignet sind, Aufschlüsse zu geben über die Gültigkeit der Mischungsregel, den Zusammenhang mit dem Ordnungszustand in den Flüssigkeiten und den Einfluss zwischenmolekularer Kräfte, wurde die magnetische Drehung für den sichtbaren und ultravioletten Bereich bis zur Durchlässigkeitsgrenze an acht binären Gemischen über den ganzen Konzentrationsbereich gemessen. Die Messungen wurden ergänzt durch Bestimmungen der Dichte und der Brechungsexponenten für das sichtbare Gebiet.

Die so erhaltenen Messergebnisse bieten eine erste Unterlage für eine Erörterung des Zusammenhanges von zwischenmolekularen Kräften und der magnetischen Drehung in Lösungen. Zwischen dem Verlauf der Drehung und des Brechungsexponenten ergibt sich ein auch theoretisch begründeter Zusammenhang.

Die Brechungsexponenten im ultravioletten Gebiet konnten nicht bestimmt werden, da eine entsprechende Quarzapparatur nicht vorhanden war. Die Erweiterung der Diskussion auf das ultraviolette Gebiet sowie die Aufstellung der Dispersionsformeln für die magnetische Drehung der Mischungen müssen einer selbständigen Arbeit vorbehalten bleiben.

Nach einer von VERDET[2]) aufgestellten Regel setzt sich die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes unter dem Einflusse eines longitudinalen Magnetfeldes in einer Mischung additiv aus den Drehungsanteilen ihrer Komponenten zusammen. Während sich diese Mischungsregel zur Berechnung der Magnetorotation fester Substanzen aus der Drehung ihrer verdünnten Lösungen meistens gut bewährt hat, zeigen sich bei Mischungen von Flüssigkeiten, bei denen — infolge Ausdehnung der Untersuchungen über alle Mengenverhältnisse beider Bestandteile — die Ungenauigkeit, bezogen auf die Mengeneinheit einer Komponente, kleiner ist, im allgemeinen Abweichungen, die eindeutig die Grösse der Messfehler überschreiten.

[1]) Dissertation der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Eingereicht bei der Philosophischen Fakultät im Februar 1936. [2]) VERDET, E., Ann. Chem. Phys. **52** (1858) 129.

Zur Erklärung dieser Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Drehung in Mischungen liegen bisher nur wenige und meist nur bei einer Wellenlänge durchgeführte Untersuchungen vor[1]). Diese sind überdies zum grössten Teile an Systemen durchgeführt, bei denen zwar die Abweichungen von der Mischungsregel, wie erwartet worden war, besonders gross sind, deren molekularer Aufbau jedoch nach dem heutigen Stande unserer Kenntnis viel zu kompliziert gefügt ist, als dass hierüber auch nur annähernd zutreffende Vorstellungen entwickelt werden könnten[2]). So ist es erklärlich, dass eine wenn auch nur qualitativ befriedigende molekulare Deutung der Messbefunde bisher nicht gelungen ist.

Es schien daher erforderlich, eine grössere Untersuchungsreihe der magnetischen Rotationsdispersion im Sichtbaren und Ultravioletten an solchen Mischungen durchzuführen, bei denen verhältnismässig einfache molekulare Verhältnisse zu vermuten sind, und dabei insbesondere Mischungsreihen zu berücksichtigen, über deren molekularen Ordnungszustand auf Grund anderweitiger Messungen (wie z. B. der Molekularpolarisation oder der Mischungswärmen) bereits hinreichend gesicherte Aussagen gemacht werden können.

Die gleichzeitig vorgenommene Bestimmung der Brechungsexponenten im sichtbaren Bereich des Spektrums und der Dichten der Mischungen liefert weitere Anhaltspunkte für die Auswertung der Messungen.

Experimenteller Teil.

1. Apparatur.

Der optische Teil der Apparatur, der aus einem Ultraviolettpolarimeter M 256 von A. Hilger (London) mit dreiteiligem Schattenfeld und einer Noniusablesung auf $^1/_{100}$ Grad am Analysator sowie aus einem Quarzspektrographen der Firma Carl Leiss (Berlin)[3]) besteht, ist in der von Stephens und Evans[4]) angegebenen Anordnung benutzt. Hierbei befindet sich der Spektrograph hinter dem Polarimeter, dessen Okularlinse auf dem Spalt des Spektrographen ein Bild der Teilschatten erzeugt. Auf der photographischen Platte entstehen

1) Siehe insbesondere Scharf, K., Ann. Physik (5) **13** (1932) 377. Dispersionsmessungen im Sichtbaren sind von Schwers (Bull. Acad. roy. Belg. **1912**, 719) ausgeführt. Vgl. auch Stephens, D. und Evans, E., Philos. Mag. (7) **3** (1927) 546. 2) So insbesondere Mischungen, bei denen Wasser oder organische Säuren als Komponenten auftreten. 3) Spektrum in $^9/_{10}$ natürlicher Grösse siehe Fig. 3. 4) Stephens und Evans, loc. cit.

drei übereinanderliegende Spektren, von denen das mittlere gegenüber den beiden äusseren einander völlig gleichen infolge der Dispersion der Drehung bei bestimmter Analysatorstellung jeweils nur für eine einzelne, ganz bestimmte Wellenlänge gleiche Intensität zeigt[1]). Die zugehörige Analysatorstellung liefert die der betreffenden Wellenlänge entsprechende Drehung.

Als Lichtquellen dienten für die Ablesung bei den D-Linien eine elektrische Na-Lampe nach PIRANI, für die Dispersionsaufnahmen im Ultravioletten und Sichtbaren ein Kupfer-Eisenbogen, der zwecks Erreichung einer möglichst hohen Intensität mit der höchstmöglichen

Druckfehlerberichtigung.

Auf S. 244, Anmerkung 3, muss es heissen:

Spektrum in natürlicher Grösse siehe Fig. 3.

floss und nach dem Passieren einer Kühlschlange erneut den Kreislauf antrat. Die Leistung der Pumpe wurde gemäss der Wattabgabe in der Spule und der spezifischen Wärme des Kühlgemisches so eingerichtet, dass die Erwärmung in der Spule 100° C nicht übersteigen konnte. Ein zur Dämpfung der Stösse hinter der Pumpe befindlicher Windkessel trug das Kontrollmanometer. Beim Betriebe stellte sich

[1]) Siehe Fig. 3. [2]) Der Bogen wurde durch eine mit einer Öffnung versehene Eisenplatte gegen die Einwirkung des Magnetfeldes abgeschirmt. [3]) Pertinax wurde auf Grund von Löslichkeitsversuchen an verschiedenen Pressstoffen in dem Kühlgemisch gewählt. [4]) Die Ölbeigabe war zur Schmierung der Pumpe erforderlich.

Zur Erklärung dieser Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Drehung in Mischungen liegen bisher nur wenige und meist nur bei einer Wellenlänge durchgeführte Untersuchungen vor[1]). Diese sind überdies zum grössten Teile an Systemen durchgeführt, bei denen zwar die Abweichungen von der Mischungsregel, wie erwartet worden war, besonders gross sind, deren molekularer Aufbau jedoch nach dem heutigen Stande unserer Kenntnis viel zu kompliziert gefügt ist, als dass hierüber auch nur annähernd zutreffende Vorstellungen entwickelt werden könnten[2]). So ist es erklärlich, dass eine wenn auch nur qualitativ befriedigende molekulare Deutung der [illegible] bisher nicht gelungen ist.

[illegible]

aus einem Quarzspektrographen der Firma Carl Leiss (Berlin)[3]) besteht, ist in der von Stephens und Evans[4]) angegebenen Anordnung benutzt. Hierbei befindet sich der Spektrograph hinter dem Polarimeter, dessen Okularlinse auf dem Spalt des Spektrographen ein Bild der Teilschatten erzeugt. Auf der photographischen Platte entstehen

---

[1]) Siehe insbesondere Scharf, K., Ann. Physik (5) **13** (1932) 377. Dispersionsmessungen im Sichtbaren sind von Schwers (Bull. Acad. roy. Belg. **1912**, 719) ausgeführt. Vgl. auch Stephens, D. und Evans, E., Philos. Mag. (7) **3** (1927) 546.
[2]) So insbesondere Mischungen, bei denen Wasser oder organische Säuren als Komponenten auftreten. [3]) Spektrum in $^{9}/_{10}$ natürlicher Grösse siehe Fig. 3.
[4]) Stephens und Evans, loc. cit.

drei übereinanderliegende Spektren, von denen das mittlere gegenüber den beiden äusseren einander völlig gleichen infolge der Dispersion der Drehung bei bestimmter Analysatorstellung jeweils nur für eine einzelne, ganz bestimmte Wellenlänge gleiche Intensität zeigt[1]). Die zugehörige Analysatorstellung liefert die der betreffenden Wellenlänge entsprechende Drehung.

Als Lichtquellen dienten für die Ablesung bei den *D*-Linien eine elektrische *Na*-Lampe nach Pirani, für die Dispersionsaufnahmen im Ultravioletten und Sichtbaren ein Kupfer-Eisenbogen, der zwecks Erreichung einer möglichst hohen Intensität mit der höchstmöglichen Strombelastung unter Verwendung besonderer Elektroden betrieben wurde. Ein hinter dem Bogen angebrachter metallener Hohlspiegel reflektierte das nach hinten fallende Licht, eine zwischen Lichtquelle und Polarimeter befindliche Quarzmattscheibe bewirkte eine gleichmässige Beleuchtung des Gesichtsfeldes[2]). Zur Erzeugung des Magnetfeldes fand eine 40 cm lange Spule zwischen Polarisator und Analysator Platz, die nach Massgabe der vorhandenen Stromquelle — eines 220 Volt-Generators mit einer Leistung von etwa 6 kW — für eine Höchstbelastung von etwa 25 Amp. gebaut war und aus zwölf Lagen doppelt übersponnenem Kupferdraht von 2 mm Stärke bestand. Die unterste Lage wurde nicht unmittelbar auf den Spulenkörper, sondern auf eine Anzahl Rippen aus Pertinax[3]) gewickelt, die auf der Innenseite mit zahlreichen Nuten versehen waren. Dem so entstehenden Hohlraum zwischen dem Spulenkörper und den Windungen wurde zur Kühlung der völlig in einen Messingkessel eingeschlossenen Spule durch eine Druckpumpe ein Gemisch von Petroleum und Maschinenöl[4]) zugeführt, das auf diese Weise mit einem gleichmässigen radialen Druckgefälle von innen nach aussen durch die Windungen hindurchfloss und nach dem Passieren einer Kühlschlange erneut den Kreislauf antrat. Die Leistung der Pumpe wurde gemäss der Wattabgabe in der Spule und der spezifischen Wärme des Kühlgemisches so eingerichtet, dass die Erwärmung in der Spule 100° C nicht übersteigen konnte. Ein zur Dämpfung der Stösse hinter der Pumpe befindlicher Windkessel trug das Kontrollmanometer. Beim Betriebe stellte sich

[1]) Siehe Fig. 3. [2]) Der Bogen wurde durch eine mit einer Öffnung versehene Eisenplatte gegen die Einwirkung des Magnetfeldes abgeschirmt. [3]) Pertinax wurde auf Grund von Löslichkeitsversuchen an verschiedenen Pressstoffen in dem Kühlgemisch gewählt. [4]) Die Ölbeigabe war zur Schmierung der Pumpe erforderlich.

ein Überdruck von 1 Atm. ein. Die Stromzuführungen zur Spule wurden durch Fiberbuchsen isoliert, welche mit einer in der Kraftfahrzeugindustrie verwendeten Masse öldicht in die Spulenwand eingekittet waren.

Fig. 1. Stromregulierschaltung. Angegeben sind die Gesamtwiderstände.

Eine einfache Stromregulierung wurde mit Hilfe der in Fig. 1 angegebenen Widerstandsanordnung erreicht. W_1 diente zur Einstellung des Stromstärkenbereiches, W_2 bewirkte für die zur Grob- bzw. Feinregulierung dienenden Widerstände W_3 bzw. W_4 eine passende Empfindlichkeit. Zur Strommessung diente ein Siemens-Präzisionsinstrument, das eine Ablesegenauigkeit auf etwa 0·5 pro Mille gestattete. Die Betriebsstromstärke betrug 22·5 Amp.

Die Konstruktion der doppelwandigen mit erwärmtem Wasser heizbaren Küvette zeigt Fig. 2. Das innere Messingrohr hatte eine lichte Weite von 1 cm und eine Länge von 35 cm, es war zur Vermeidung von störenden Spiegelungen innen durch Ätzen aufgerauht und dann vergoldet. Die Verschlussplatten[1]) waren zur Vermeidung von Spannungen mit einem elastischen Glycerinkitt[2]) auf die Stirnflächen der Küvette bzw. des Heizmantels aufgekittet und durch aufgesetzte Messingkappen mit Korkzwischenlagen gesichert. Die Kappen dienten gleichzeitig als Blenden für den Lichtstrahl und als Führungsringe in dem Spulenkörper. Das Ansatzrohr mit dem Überlaufgefäss U wurde nach Einführen der Küvette in die Spule angesetzt. Zum Füllen der Küvette diente der Trichter T, zum Entleeren wurde die Schraube S herausgenommen. Das Reinigen geschah durch mehrfaches Füllen mit Benzol und Trocknen mit einer Wasserstrahlpumpe nach Abnahme des Trichters. Während der ge-

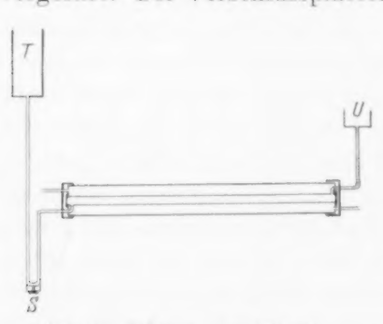


Fig. 2. Schema der Küvette.

[1]) „Homosil" von Heräus-Hanau. [2]) Angegeben von v. ANGERER, E., Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 1. Leipzig 1926. S. 358.

samten Messungen verblieb die Küvette an ihrem Platz in der Spule. Die Speisung des Wasserheizmantels geschah aus einem elektrisch geheizten und regulierten Thermostaten, der gleichzeitig als Bad für das zu den Dichtebestimmungen benutzte Glaspyknometer diente.

Die Bestimmung der Brechungsexponenten erfolgte für die vier sichtbaren *He*-Linien mit Hilfe eines Refraktometers nach PULFRICH. Alle Messungen wurden bei 22° C ausgeführt.

2. Substanzen.

Wenn bei der verhältnismässig grossen Schichtlänge eine genügend grosse Durchlässigkeit im Ultravioletten erreicht werden sollte, mussten die Substanzen äusserst sorgfältig gereinigt sein. Bezogen wurden die reinsten bei Kahlbaum erhältlichen Fabrikate. Hexan und Cyclohexan wurden nach dem bei HEROLD und WOLF[1]) für das Heptan angegebenen Verfahren gereinigt. Isopropanol wurde nacheinander von Kalk, Magnesiumband und Sulfanilsäure, Benzol von Natrium abdestilliert. CCl_4 und Chlorbenzol wurden über Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Von allen Substanzen wurden die Mittelfraktionen verwendet. Bei Belichtungszeiten von 15 Sekunden bis 5 Minuten zeigte das Hexan in der 34 cm langen Küvette eine Durchlässigkeit bis 2400 Å. Die entsprechenden Werte lagen für Isopropanol und Cyclohexan bei 2700 bzw. 2600 Å, für die übrigen Substanzen bei 2900 bis 3000 Å.

3. Messmethode.

Während das Polarimeter fest aufmontiert war, konnten die Spule und der Spektrograph mit Hilfe von Stellschrauben in beliebiger Richtung verschoben oder geschwenkt werden, wodurch eine leichte und schnelle Justierung der gesamten Apparatur ermöglicht wurde. Dabei verlief der Strahlengang, da ein Zurückbleiben von Luftblasen in der Küvette vermieden werden musste, nicht horizontal, sondern ein wenig nach oben gerichtet.

Die Eichung des Magnetfeldes geschah durch wiederholte Bestimmung der Drehung von Wasser für die *D*-Linien und Benutzung der aus den Messungen von RODGER und WATSON[2]) für die VERDETsche Konstante des Wassers zwischen 0° und 100° C erhaltenen Beziehung:

$$v_t = 0{\cdot}01311 - 0{\cdot}0_6 40\, t - 0{\cdot}0_7 40\, t^2.$$

[1]) HEROLD, W. und WOLF, K. L., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 165.
[2]) RODGER und WATSON, Z. physik. Chem. **19** (1896) 350.

Für die magnetische Spannung zwischen den Enden der Küvette wurde so der Wert:

$$l \cdot H = 49590 \text{ Gauss} \cdot \text{cm}$$

gefunden.

Für die Drehung der leeren Küvette, die von den an den Lösungen gemessenen Drehungen abzuziehen ist, war wegen ihres geringen Betrages eine Dispersionsbestimmung mit Hilfe der in dieser Arbeit angewandten Methode nicht mit hinreichender Genauigkeit möglich. Aus diesem Grunde wurde die Leerdrehung lediglich bei den D-Linien durch zahlreiche Ablesungen mit möglichster Genauigkeit bestimmt und zu diesem Werte (0·13$_0$°) mit Hilfe der bekannten Dispersionsmessungen an Quarzglas[1]) die Dispersionskurve der Korrektionsgrösse bestimmt.

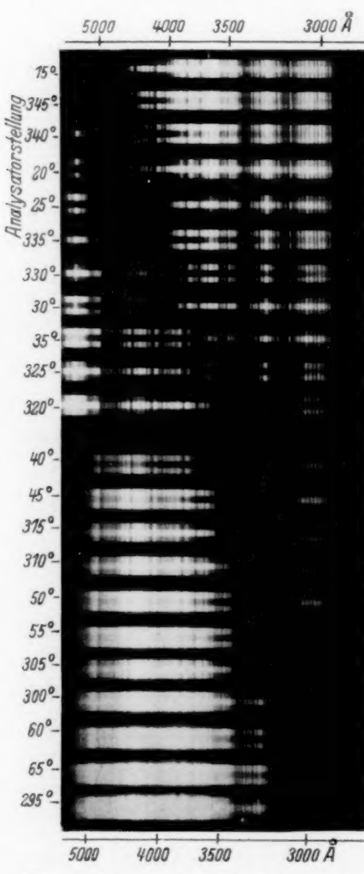


Fig. 3. Kopie einer Aufnahme der magnetischen Rotationsdispersion einer Mischung von Chlorbenzol und Hexan.

Da die Natriumlampe bei stark drehenden Substanzen, wie z. B. Benzol, eine leichte Färbung der Teilfelder hervorrief, wurde für diese Lichtquelle ein zum Polarimeter gehöriges Glasfilter benutzt. Der optische Schwerpunkt des so gefilterten Lichtes wurde mit Hilfe einer stark drehenden Rohrzuckerlösung mit einer von Schönrock[2]) angegebenen Anordnung mit genau definiertem optischen Schwerpunkt verglichen und aus der bekannten Rotationsdispersion des Rohrzuckers zu 5893 Å bestimmt.

Als Kontrollsubstanz diente das Hexan, dessen Drehung für Natriumlicht in regelmässigen Abständen während der ganzen Messungen zur Überprüfung der Konstanz der magnetischen Spannung bestimmt wurde.

[1]) Bruhat und Guinier, J. Physique Radium (7) 4 (1933) 691. Weitere Angaben vgl. Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen. [2]) Schönrock, Handb. d. Physik, Bd. 19. Berlin 1928. S. 755.

Bei Ausführung der photographischen Drehungsmessungen wurde so vorgegangen, dass je zwei Aufnahmen bei dem Betrage nach gleich grosser, aber entgegengesetzter Drehung (durch Kommutieren des Feldes) unmittelbar nacheinander erfolgten. Auf diese Weise scheint die bestmögliche Gewähr dafür gegeben, dass Messfehler, die sich etwa durch ungleichmässige Beleuchtung des Gesichtsfeldes oder Nullpunktschwankungen ergeben können, bei der Bildung des Mittelwertes sich herausheben. Das Schema der Messungen wird am besten durch Fig. 3 veranschaulicht.

4. Auswertung der Messergebnisse.

Die Aufnahmen wurden in starker Vergrösserung auf einen Wandschirm projiziert, die Stelle gleicher Helligkeit aufgesucht und durch Vergleich mit einer Eichaufnahme desselben Spektrums, die gleichzeitig projiziert und mit einer Wellenlängenskala versehen war, die zugehörige Wellenlänge abgelesen[1]).

Nun wurden aus je zwei entgegengesetzten annähernd gleich grossen Drehungen und aus den beiden zugehörigen, auch nahezu gleich grossen Wellenlängen die Mittelwerte gebildet.

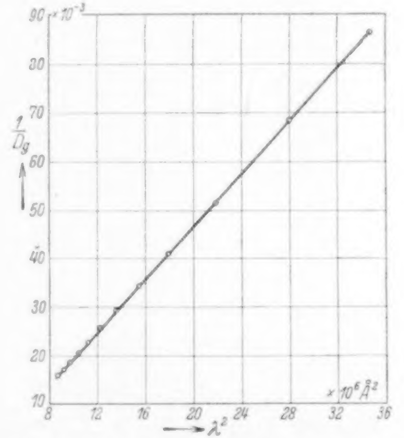


Fig. 4. $1/D_g$, λ^2-Diagramm der Mittelwerte von D_g und λ aus der Tabelle 1.

Um die so erhaltenen Dispersionsdiagramme untereinander vergleichbar zu machen, müssen hieraus Werte für die gleichen Wellenlängen interpoliert (bzw. extrapoliert) werden. Hierzu wurde die reziproke Drehung als Funktion des Quadrates der Wellenlänge aufgetragen. Dies würde einer Dispersionsformel

$$D_g = \frac{a}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

(D_g = gemessene Drehung) entsprechen, für die bei nicht zu grosser Annäherung an die Absorptionsfrequenzen, die ohnehin wegen der grossen Schichtlänge praktisch ausgeschlossen war, eine annähernde Gültigkeit zu erwarten war. In der Tat sind die so erhaltenen Kurven so weit gestreckt, dass sie

[1]) Die Skala war mit Hilfe einer Aufnahme des Quecksilberspektrums geeicht.

in fast allen Fällen innerhalb der Messfehler stückweise als gerade angesehen werden können (siehe Fig. 4). So liess sich die rechnerische Interpolation auf verhältnismässig einfache Weise durchführen. Wo sich ein Gang in den Interpolationswerten bemerkbar machte, wurde der endgültige Wert durch ein Tangentenverfahren graphisch gefunden[1]).

Tabelle 1. Auswertung der Aufnahme von Fig. 3.
Nullpunkt des Polarimeters: 0·23°.
Gesamtdrehung bei den *D*-Linien: 11·89° (Mittelwert).

Gemessene Gesamtdrehung in Grad	Plattendrehung in Grad	Drehung der Substanz	Mittelwerte D_g	Abgelesene Wellenlänge in Å	Mittelwerte in Å
			11·76		5893
14·77	0·16	14·61	14·84	5335	5355
15·23	0·16	15·07		5275	
20·23	0·21	20·02	19·80$_5$	4646	4684
19·77	0·20	19·57		4722	
24·77	0·25	24·52	24·75	4258	4239
25·23	0·25	24·98		4220	
30·23	0·29	29·94	29·71	3913	3928
29·77	0·29	29·48		3943	
34·77	0·33	34·44	34·66$_5$	3703	3686$_5$
35·23	0·34	34·89		3670	
40·23	0·38	39·85	39·62$_5$	3487	3501$_5$
39·77	0·37	39·40		3516	
44·77	0·42	44·35	44·58	3358	3345$_5$
45·23	0·42	44·81		3333	
50·23	0·46	49·77	49·54	3213	3221$_5$
49·77	0·46	49·31		3230	
54·77	0·49	54·28	54·50$_5$	3126	3117$_5$
55·23	0·50	54·73		3109	
60·23	0·54	59·69	59·46	3019	3025$_5$
59·77	0·54	59·23		3032	
64·77	0·57	64·20	64·42$_5$	2961	2953
65·23	0·58	64·65		2945	

In Tabelle 2 sind die VERDETschen Konstanten der reinen Substanzen angegeben. Vergleiche mit von anderen Autoren gemessenen Werten ergaben gute Übereinstimmung[2]). Für die Mischreihen schien es zweckmässiger, statt der VERDETschen Konstanten D die Molrotationen $[D]_M$ anzugeben, wobei der Zusammenhang besteht:

$$[D]_M = D \cdot M/\varrho = D \cdot V_M$$

[1]) Zur Auswertung der Messergebnisse vgl. Fig. 3 und 4 und Tabelle 1.

[2]) So findet PFLEIDERER für Benzol bei $\lambda = 5893$ Å den Wert $D = 0{\cdot}02994$ (Z. Physik **39** (1926) 663). Das benutzte Hexan ist ein Isomerengemisch und daher nicht vergleichbar.

und M das Molekulargewicht, ϱ die Dichte, also V_M das Molvolumen bedeuten. Bei einer Mischung ist für M das mittlere Molekulargewicht

$$M_{12} = c_1 M_1 + c_2 M_2$$

(c_1, c_2 Molenbrüche) einzusetzen. Die Molrotation ist also definiert als die Drehung in Minuten von einem Mol Molekülen, wenn man sie in eine Küvette von 1 cm² Querschnitt einfüllt und ein homogenes Feld von 1 Gauss anlegt.

Die Bestimmungen der Brechungsindices wurden für die *He*-Linien 6678, 5876, 5016 und 4471 Å ausgeführt. Aus diesen Werten wurden die Indices für die Wellenlängen 5893, 5000, 4500 und 4000 Å graphisch mit Hilfe des HARTMANNschen Dispersionspapiers[1]) inter- bzw. extrapoliert.

Tabelle 2.

VERDETsche Konstanten der reinen Substanzen bei 22° C.

$D \cdot 10^2$ (Minuten/Gauss · cm)

λ in Å	Hexan	CCl_4	*i*-Propanol	Cyclohexan	Benzol	Chlorbenzol
5893	1·210	1·607	1·233	1·235	2·989	2·893
5000	1·726	2·305	1·752	1·752	4·426	4·265
4500	2·177	2·905	2·212	2·202	5·759	5·566
4000	2·836	3·799	2·892	2·857	7·900	7·630
3500	3·867	5·242	3·956	3·880	11·68	11·38
3000	5·638	7·830	5·819	5·616	20·01	20·06
2800	6·737		6·995			
2700	7·425			7·345		
2500	9·216					

5. Messfehler.

Die Ungenauigkeit der Plattenablesung zur Bestimmung der Wellenlängen gleicher Helligkeit beträgt im langwelligen Teil des Spektrums etwa 15 bis 20 Å und nimmt für kleinere Wellenlängen bis zu 2 bis 3 Å ab. Damit stimmt es überein, dass die Interpolationswerte für das langwellige Gebiet eine Streuung von etwa ± 3 ‰ aufweisen, die bei den kürzeren Wellen kleiner wird, bei den in den Tabellen 3 bis 10 in vorletzter Spalte angegebenen Werten etwa ± 1 ‰ beträgt und bei der kürzesten Wellenlänge, für welche die Drehung hauptsächlich durch Extrapolationen gefunden wurde, wieder auf 3 ‰ ansteigt.

[1]) Bezogen von Schleicher & Schüll, Düren.

Die gemessenen Brechungsindices haben eine Ungenauigkeit von 0·05 ‰. Die drei interpolierten Indices, die alle sehr nahe bei einem der gemessenen liegen, dürften etwa den gleichen Fehler haben. Der extrapolierte Wert bei $\lambda = 4000$ Å hat eine Ungenauigkeit von 0·15 ‰.

Der Fehler in der Dichtebestimmung beträgt etwa 0·1 ‰.

Die Tabellen 3 bis 10 geben die Molekularrotationen der einzelnen Mischreihen für die verschiedenen Wellenlängen an. Die zugehörigen Molenbrüche c_1 beziehen sich stets auf die an erster Stelle genannte Substanz. Um eine wiederholte Angabe der Molenbrüche zu vermeiden, ist den einzelnen Mischungen in der ersten Kolonne der Tabellen eine Nummer zugeordnet, die in allen späteren Tabellen wieder angegeben wird.

In den Tabellen 11 bis 18 sind die Dichten ϱ und die Brechungsexponenten n der Mischungen zusammengestellt.

Tabelle 3. Benzol—Hexan.

		Molrotation in Minuten					
Lösung	c_1	$\lambda = 5893$	5000	4500	4000	3500	3000 Å
C_6H_{14}	0	1·553	2·216	2·794	3·640	4·963	7·236
1	0·15756	1·711	2·467	3·136	4·134	5·740	8·758
2	0·30093	1·864	2·692	3·439	4·574	6·462	10·15
3	0·43169	1·999	2·896	3·717	4·986	7·151	11·48
4	0·55251	2·132	3·113	4·008	5·400	7·802	12·74
5	0·66350	2·258	3·298	4·262	5·769	8·391	13·95
6	0·76433	2·378	3·478	4·505	6·126	8·980	15·05
7	0·85754	2·487	3·659	4·750	6·478	9·534	16·15
C_6H_6	1	2·661	3·941	5·128	7·033	10·40	17·81

Tabelle 4. Benzol—Cyclohexan.

		Molrotation in Minuten					
Lösung	c_1	$\lambda = 5893$	5000	4500	4000	3500	3000 Å
C_6H_{12}	0	1·338	1·898	2·385	3·094	4·202	6·081
1	0·20413	1·599	2·300	2·925	3·876	5·427	8·329
2	0·34834	1·783	2·578	3·300	4·412	6·281	9·940
3	0·46871	1·938	2·831	3·637	4·881	7·010	11·30
4	0·54984	2·050	2·992	3·856	5·201	7·515	12·22
5	0·65541	2·191	3·210	4·160	5·631	8·184	13·51
6	0·75579	2·327	3·428	4·435	6·017	8·800	14·78
7	0·85249	2·457	3·613	4·690	6·403	9·425	15·96
C_6H_6	1	2·661	3·941	5·128	7·033	10·40	17·81

Tabelle 5. *i*-Propanol—Hexan.

Lösung	c_1	Molrotation in Minuten						
		$\lambda = 5893$	5000	4500	4000	3500	3000	2800 Å
C_6H_{14}	0	1·553	2·216	2·794	3·640	4·963	7·236	8·647
1	0·17920	1·443	2·059	2·595	3·387	4·622	6·742	8·065
2	0·33283	1·351	1·927	2·424	3·167	4·316	6·312	7·567
3	0·47034	1·268	1·807	2·277	2·971	4·063	5·937	7·114
4	0·59009	1·196	1·707	2·145	2·796	3·816	5·605	6·740
5	0·69742	1·129	1·610	2·029	2·641	3·609	5·303	6·374
6	0·79276	1·071	1·520	1·919	2·505	3·431	5·045	6·060
7	0·87858	1·020	1·445	1·822	2·382	3·262	4·800	5·774
i-C_3H_7OH	1	0·945	1·342	1·695	2·216	3·031	4·458	5·359

Tabelle 6. *i*-Propanol—Benzol.

Lösung	c_1	Molrotation in Minuten					
		$\lambda = 5893$	5000	4500	4000	3500	3000 Å
C_6H_6	0	2·661	3·941	5·128	7·033	10·40	17·81
1	0·20604	2·293	3·372	4·381	5·984	8·810	14·85
2	0·33008	2·070	3·041	3·943	5·368	7·862	13·17
3	0·45160	1·863	2·721	3·520	4·774	6·942	11·47
4	0·56917	1·660	2·420	3·120	4·207	6·083	9·924
5	0·68519	1·464	2·124	2·726	3·659	5·243	8·394
6	0·79285	1·283	1·860	2·375	3·158	4·469	7·013
7	0·89792	1·111	1·594	2·027	2·678	3·747	5·714
i-C_3H_7OH	1	0·945	1·342	1·695	2·216	3·031	4·458

Tabelle 7. Chlorbenzol—Hexan.

Lösung	c_1	Molrotation in Minuten					
		$\lambda = 5893$	5000	4500	4000	3500	3000 Å
C_6H_{14}	0	1·553	2·216	2·794	3·640	4·963	7·236
1	0·14164	1·740	2·505	3·180	4·197	5·855	9·033
2	0·27504	1·924	2·786	3·557	4·729	6·716	10·72
3	0·40171	2·099	3·053	3·919	5·254	7·554	12·35
4	0·52211	2·266	3·305	4·269	5·760	8·363	13·97
5	0·63634	2·425	3·549	4·591	6·225	9·091	15·46
6	0·74265	2·577	3·784	4·906	6·678	9·838	16·92
7	0·84562	2·723	4·001	5·194	7·094	10·52	18·34
C_6H_5Cl	1	2·948	4·345	5·664	7·774	11·60	20·44

Tabelle 8. Chlorbenzol—Cyclohexan.

Lösung	c_1	Molrotation in Minuten					
		$\lambda = 5893$	5000	4500	4000	3500	3000 Å
C_6H_{12}	0	1·338	1·898	2·385	3·094	4·202	6·081
1	0·19684	1·649	2·373	3·027	4·012	5·643	8·899
2	0·31409	1·838	2·663	3·415	4·560	6·497	10·56
3	0·43190	2·029	2·950	3·796	5·108	7·386	12·25
4	0·55150	2·218	3·231	4·185	5·665	8·260	13·99
5	0·66765	2·409	3·535	4·576	6·215	9·125	15·65
6	0·77943	2·588	3·812	4·942	6·707	9·936	17·21
7	0·89068	2·766	4·082	5·309	7·261	10·78	18·81
C_6H_5Cl	1	2·948	4·345	5·664	7·774	11·60	20·44

Tabelle 9. Chlorbenzol—Benzol.

Lösung	c_1	Molrotation in Minuten					
		$\lambda = 5893$	5000	4500	4000	3500	3000 Å
C_6H_6	0	2·661	3·941	5·128	7·033	10·40	17·81
1	0·10256	2·689	3·971	5·171	7·084	10·51	18·04
2	0·20857	2·718	4·006	5·218	7·167	10·63	18·24
3	0·31775	2·749	4·060	5·291	7·256	10·78	18·60
4	0·43133	2·783	4·114	5·359	7·343	10·93	18·83
5	0·54838	2·818	4·145	5·404	7·417	11·06	19·11
6	0·66737	2·849	4·195	5·465	7·510	11·18	19·52
7	0·79132	2·888	4·266	5·559	7·624	11·36	19·86
C_6H_5Cl	1	2·948	4·345	5·664	7·774	11·60	20·44

Tabelle 10. Chlorbenzol—Tetrachlorkohlenstoff.

Lösung	c_1	Molrotation in Minuten					
		$\lambda = 5893$	5000	4500	4000	3500	3000 Å
CCl_4	0	1·561	2·236	2·817	3·684	5·084	7·594
1	0·10924	1·717	2·473	3·148	4·163	5·838	9·093
2	0·22037	1·873	2·714	3·474	4·635	6·592	10·55
3	0·33214	2·033	2·951	3·791	5·095	7·335	12·11
4	0·44516	2·192	3·206	4·130	5·565	8·091	13·57
5	0·56230	2·353	3·442	4·455	6·032	8·834	15·11
6	0·67757	2·512	3·695	4·789	6·515	9·594	16·53
7	0·79450	2·668	3·929	5·102	6·957	10·31	18·05
C_6H_5Cl	1	2·948	4·345	5·664	7·774	11·60	20·44

Tabelle 11. Benzol—Hexan.

Lösung	ϱ	Brechungsexponenten			
		$\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_{14}	0·6709	1·3796	1·3834	1·3866	1·3914
1	0·6933	1·3924	1·3967	1·4006	1·4064
2	0·7160	1·4055	1·4104	1·4149	1·4217
3	0·7392	1·4190	1·4248	1·4298	1·4374
4	0·7628	1·4328	1·4394	1·4450	1·4540
5	0·7868	1·4470	1·4541	1·4605	1·4700
6	0·8108	1·4612	1·4692	1·4761	1·4866
7	0·8350	1·4756	1·4842	1·4918	1·5032
C_6H_6	0·8767	1·5003	1·5101	1·5187	1·5316

Tabelle 12. Benzol—Cyclohexan.

Lösung	ϱ	Brechungsexponenten			
		$\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_{12}	0·7766	1·4258	1·4302	1·4339	1·4395
1	0·7909	1·4365	1·4418	1·4463	1·4532
2	0·8024	1·4453	1·4512	1·4564	1·4643
3	0·8133	1·4534	1·4600	1·4658	1·4745
4	0·8213	1·4594	1·4664	1·4726	1·4820
5	0·8330	1·4677	1·4753	1·4820	1·4923
6	0·8442	1·4763	1·4845	1·4919	1·5033
7	0·8564	1·4853	1·4941	1·5020	1·5139
C_6H_6	0·8767	1·5003	1·5101	1·5187	1·5316

Tabelle 13. *i*-Propanol—Hexan.

Lösung	ϱ	Brechungsexponenten $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_{14}	0·6709	1·3796	1·3834	1·3866	1·3914
1	0·6814	1·3778	1·3817	1·3850	1·3898
2	0·6934	1·3771	1·3808	1·3841	1·3889
3	0·7068	1·3767	1·3804	1·3837	1·3886
4	0·7200	1·3766	1·3803	1·3835	1·3884
5	0·7338	1·3765	1·3802	1·3835	1·3884
6	0·7476	1·3765	1·3802	1·3835	1·3884
7	0·7615	1·3767	1·3804	1·3836	1·3884
i-C_3H_7OH	0·7840	1·3769	1·3806	1·3838	1·3886

Tabelle 14. *i*-Propanol—Benzol.

Lösung	ϱ	Brechungsexponenten $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_6	0·8767	1·5003	1·5101	1·5187	1·5316
1	0·8572	1·4760	1·4845	1·4922	1·5038
2	0·8462	1·4613	1·4691	1·4760	1·4866
3	0·8356	1·4466	1·4537	1·4601	1·4698
4	0·8251	1·4324	1·4388	1·4445	1·4532
5	0·8146	1·4180	1·4238	1·4287	1·4363
6	0·8046	1·4044	1·4093	1·4138	1·4205
7	0·7946	1·3907	1·3951	1·3987	1·4041
i-C_3H_7OH	0·7840	1·3769	1·3806	1·3838	1·3886

Tabelle 15. Chlorbenzol—Hexan.

Lösung	ϱ	Brechungsexponenten $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_{14}	0·6709	1·3796	1·3834	1·3866	1·3914
1	0·7221	1·3970	1·4015	1·4056	1·4116
2	0·7731	1·4144	1·4198	1·4243	1·4311
3	0·8243	1·4314	1·4375	1·4428	1·4509
4	0·8753	1·4485	1·4554	1·4613	1·4703
5	0·9261	1·4660	1·4736	1·4804	1·4906
6	0·9758	1·4821	1·4903	1·4977	1·5089
7	1·0257	1·4982	1·5071	1·5152	1·5275
C_6H_5Cl	1·1042	1·5243	1·5341	1·5431	1·5565

Tabelle 16. Chlorbenzol—Cyclohexan.

Lösung	ϱ	Brechungsexponenten $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_{12}	0·7766	1·4258	1·4302	1·4339	1·4395
1	0·8360	1·4437	1·4492	1·4540	1·4612
2	0·8724	1·4543	1·4604	1·4658	1·4738
3	0·9105	1·4658	1·4725	1·4785	1·4875
4	0·9494	1·4774	1·4847	1·4914	1·5013
5	0·9884	1·4893	1·4974	1·5046	1·5156
6	1·0268	1·5011	1·5098	1·5177	1·5296
7	1·0656	1·5125	1·5219	1·5304	1·5429
C_6H_5Cl	1·1042	1·5243	1·5341	1·5431	1·5565

Tabelle 17. Chlorbenzol—Benzol.

Lösung	ϱ	Brechungsexponenten $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_6	0·8767	1·5003	1·5101	1·5187	1·5316
1	0·9030	1·5030	1·5129	1·5217	1·5349
2	0·9292	1·5058	1·5158	1·5245	1·5378
3	0·9557	1·5084	1·5183	1·5272	1·5406
4	0·9823	1·5112	1·5211	1·5300	1·5435
5	1·0088	1·5140	1·5239	1·5329	1·5465
6	1·0351	1·5167	1·5267	1·5356	1·5495
7	1·0616	1·5195	1·5295	1·5385	1·5519
C_6H_5Cl	1·1042	1·5243	1·5341	1·5431	1·5565

Tabelle 18. Chlorbenzol—Tetrachlorkohlenstoff.

Lösung	ϱ	Brechungsexponenten $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
CCl_4	1·5901	1·4598	1·4653	1·4701	1·4773
1	1·5354	1·4680	1·4737	1·4795	1·4876
2	1·4802	1·4758	1·4821	1·4884	1·4973
3	1·4250	1·4835	1·4903	1·4970	1·5067
4	1·3696	1·4910	1·4983	1·5056	1·5158
5	1·3125	1·4984	1·5063	1·5141	1·5252
6	1·2569	1·5056	1·5139	1·5222	1·5341
7	1·2011	1·5125	1·5213	1·5300	1·5425
C_6H_5Cl	1·1042	1·5243	1·5341	1·5431	1·5565

Theoretisches.

Auf Grund einer makroskopischen Betrachtungsweise sollte nach BEER-LANDOLT der Ausdruck

$$(n-1) \cdot M/\varrho = B$$

der Mischungsregel gehorchen:

$$(n_{12}-1) \cdot M_{12}/\varrho_{12} = B_{12} = c_1 B_1 + c_2 B_2. \tag{1}$$

Nach der Elektronentheorie der Dispersion sollte andererseits der LORENZ-LORENTZsche Ausdruck

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{\varrho},$$

der Mischungsregel genügen. Für die Molrefraktion einer Mischung folgt daraus die Beziehung

$$R_{12} = \frac{n_{12}^2-1}{n_{12}^2+2} \frac{M_{12}}{\varrho_{12}} = c_1 \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \frac{M_1}{\varrho_1} + c_2 \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \frac{M_2}{\varrho_2} = c_1 R_1 + c_2 R_2. \tag{1'}$$

Dabei beziehen sich die Indices 12 auf die Mischung, die Indices 1 und 2 auf die beiden Komponenten der Mischung. M_{12}, das mittlere Molekulargewicht der Mischung ist gegeben durch

$$M_{12} = c_1 M_1 + c_2 M_2.$$

Tabelle 19. Benzol—Hexan.

Lösung	V_M	Molrefraktion $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_{14}	128·35	29·70	29·97	30·19	30·52
1	122·38	29·17	29·45	29·71	30·09
2	166·87	28·67	28·98	29·26	29·68
3	111·77	28·23	28·57	28·86	29·31
4	107·05	27·81	28·18	28·49	28·99
5	102·64	27·42	27·80	28·14	28·64
6	98·61	27·07	27·47	27·82	28·34
7	94·84	26·73	27·15	27·51	28·05
C_6H_6	89·03	26·20	26·63	27·01	27·57

Tabelle 20. Benzol—Cyclohexan.

Lösung	V_M	Molrefraktion $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_{12}	108·28	27·73	27·98	28·19	28·51
1	104·77	27·42	27·71	27·96	28·33
2	102·18	27·21	27·52	27·80	28·21
3	99·91	27·03	27·36	27·66	28·10
4	98·34	26·90	27·25	27·56	28·03
5	96·19	26·73	27·10	27·42	27·92
6	94·20	26·58	26·97	27·32	27·86
7	92·17	26·43	26·84	27·20	27·74
C_6H_6	89·03	26·20	26·63	27·01	27·57

Tabelle 21. *i*-Propanol—Hexan.

Lösung	V_M	Molrefraktion $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_{14}	128·35	29·70	29·97	30·19	30·52
1	119·53	27·55	27·80	28·01	28·32
2	111·68	25·69	25·92	26·12	26·41
3	104·49	24·02	24·23	24·41	24·69
4	98·25	22·58	22·77	22·95	23·21
5	92·60	21·27	21·46	21·62	21·87
6	87·57	20·12	20·29	20·45	20·69
7	83·03	19·08	19·25	19·39	19·61
C_3H_7OH	76·61	17·62	17·77	17·90	18·10

Tabelle 22. *i*-Propanol—Benzol.

Lösung	V_M	Molrefraktion $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_6	89·03	26·20	26·63	27·01	27·57
1	86·73	24·46	24·84	25·17	25·67
2	85·22	23·40	23·74	24·04	24·49
3	83·67	22·34	22·65	22·92	23·33
4	82·19	21·34	21·61	21·86	22·22
5	80·68	20·33	20·58	20·79	21·11
6	79·28	19·40	19·61	19·80	20·08
7	77·90	18·50	18·68	18·83	19·06
C_3H_7OH	76·61	17·62	17·77	17·90	18·10

Tabelle 23. Chlorbenzol—Hexan.

Lösung	V_M	Molrefraktion $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_{14}	128·35	29·70	29·97	30·19	30·52
1	124·43	29·97	30·26	30·53	30·93
2	120·77	30·21	30·55	30·84	31·27
3	117·32	30·39	30·77	31·09	31·58
4	114·12	30·58	30·98	31·33	31·86
5	111·11	30·77	31·20	31·58	32·16
6	108·33	30·89	31·34	31·74	32·34
7	105·71	31·00	31·46	31·89	32·52
C_6H_5Cl	101·89	31·19	31·68	32·12	32·77

Tabelle 24. Chlorbenzol—Cyclohexan.

Lösung	V_M	Molrefraktion $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_{12}	108·28	27·73	27·98	28·19	28·51
1	107·28	28·48	28·79	29·06	29·45
2	106·62	28·89	29·22	29·52	29·95
3	105·86	29·31	29·67	30·00	30·48
4	105·08	29·71	30·10	30·45	30·98
5	104·27	30·11	30·53	30·91	31·47
6	103·46	30·49	30·93	31·34	31·94
7	102·66	30·83	31·31	31·73	32·36
C_6H_5Cl	101·89	31·19	31·68	32·12	32·77

Tabelle 25. Chlorbenzol—Benzol.

Lösung	V_M	Molrefraktion $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
C_6H_6	89·03	26·20	26·63	27·01	27·57
1	90·34	26·71	27·15	27·54	28·12
2	91·72	27·24	27·69	28·09	28·68
3	93·12	27·78	28·23	28·64	29·25
4	94·58	28·34	28·81	29·22	29·84
5	96·10	28·93	29·40	29·82	30·45
6	97·61	29·52	30·00	30·42	31·07
7	99·20	30·13	30·62	31·05	31·70
C_6H_5Cl	101·89	31·19	31·68	32·12	32·77

Tabelle 26. Chlorbenzol—Tetrachlorkohlenstoff.

Lösung	V_M	Molrefraktion $\lambda = 5893$	5000	4500	4000 Å
CCl_4	96·75	26·49	26·76	27·00	27·35
1	97·26	27·03	27·32	27·60	28·00
2	97·78	27·57	27·88	28·19	28·63
3	98·32	28·11	28·44	28·77	29·24
4	98·89	28·64	29·00	29·36	29·86
5	99·50	29·19	29·58	29·96	30·50
6	100·11	29·72	30·14	30·54	31·12
7	100·73	30·25	30·69	31·12	31·73
C_6H_5Cl	101·89	31·19	31·68	32·12	32·77

In den Tabellen 19 bis 26 sind die berechneten Molekularrefraktionen zusammengestellt. Ausserdem enthalten diese Tabellen die Molvolumina $V_M = M_{12}/\varrho_{12}$, für welche, wenn beim Mischen nicht spezifische Lösungskräfte wirksam werden, eine (1) entsprechende Mischungsregel:

$$V_{M_{12}} = c_1 V_{M_1} + c_2 V_{M_2} \quad (2)$$

gelten sollte, wie anschaulich ohne weiteres einleuchtet.

Die Mischungsregel für die magnetische Drehung, welche man auf Grund der Vorstellungen der Elektronentheorie erhält, liefert einen etwas komplizierteren Ausdruck. Unter den allereinfachsten Annahmen (isotrope Moleküle, eine einzige Absorptionsfrequenz) gibt hierfür SCHARF[1]) eine sehr einfache Ableitung. Die Messungen, die SCHARF selbst ausführte, entscheiden allerdings nicht die Frage, ob die von ihm aufgestellte Drehungskonstante eine bessere Annäherung an die Erfahrung liefert, als für den Fall, dass man für die magnetische Drehung selbst die Mischungsregel anwendet. Dieser Fragenbereich war daher an dem vorliegenden Messmaterial erneut zu überprüfen.

Zunächst soll unter etwas allgemeineren Voraussetzungen eine Berechnung einer der Molrefraktion entsprechenden Konstanten der magnetischen Drehung durchgeführt werden[2]). Die Ableitung geht von den Voraussetzungen aus, dass jedes Elektron im Molekül einen bestimmten Beitrag zur Drehung liefert, der nicht mit dem eines anderen im gleichen Molekül übereinzustimmen braucht (Berücksichtigung mehrerer Absorptionsstellen), dagegen sollen die Moleküle keinerlei Einfluss aufeinander ausüben und auch völlig ungeordnet sein[3]). Die Moleküle selbst können dabei anisotrop sein. Die Schwingungsgleichung für ein einzelnes Elektron lautet dann, wenn man sich auf Gebiete beschränkt, wo keine merkliche Absorption auftritt,

$$m\ddot{\mathfrak{r}} + K\mathfrak{r} = e_0\mathfrak{E}' + e_0/c \cdot [\mathfrak{w}, \mathfrak{H}']. \quad (3)$$

Darin ist m die Masse des Elektrons, $\mathfrak{r}$ seine Entfernung aus der Ruhelage, K die rücktreibende Kraft, e_0 seine Ladung, $\mathfrak{E}'$ die am Elektron angreifende elektrische Feldstärke[4]), $\mathfrak{H}'$ die entsprechende magnetische Feldstärke (die im folgenden gleich der äusseren Feldstärke $\mathfrak{H}$ gesetzt wird, da $\mu \approx 1$) und $\mathfrak{w}$ die lineare Geschwindigkeit des Elektrons.

---

1) SCHARF, K., loc. cit. 2) Siehe auch DE MALLEMANN, M. R., J. Physique Radium (6) **7** (1926) 295. GABIANO, P., Ann. Physique (10) **20** (1933) 68. CABANNES, J., La diffusion moléculaire de la lumière. Paris 1929. Herr Prof. UNSÖLD wies darauf hin, dass in diesem Zusammenhange die Bücher von M. BORN (Optik, Berlin 1933) und von J. VAN VLECK (The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford 1932) zu nennen seien. 3) Aus Messungen des COTTON-MOUTON-Effektes geht hervor, dass die Ausrichtung der (diamagnetischen) Moleküle im Magnetfeld für den FARADAY-Effekt vernachlässigt werden kann. 4) Mit $\mathfrak{E}$ soll die äussere Feldstärke bezeichnet werden.

Legt man ein Achsenkreuz $X'Y'Z'$ so in das als dreiachsiges Ellipsoid angenäherte Molekül, dass dessen Hauptachsen mit diesem Koordinatensystem zusammenfallen, und sind $x'y'z'$ die Komponenten von $\mathfrak{r}$ in diesem System, so lautet (3) in Komponentenform

$$m\ddot{x}' + K_1 x' = e_0 \mathfrak{E}'_{x'} + \frac{e_0}{c}\left(\frac{d y'}{d t}\mathfrak{H}_{z'} - \frac{d z'}{d t}\mathfrak{H}_{y'}\right) \tag{4}$$

usw.

(4) ist zu lösen durch Ansätze der Form:

$$x' = x'_0 e^{-i\omega t}; \tag{5}$$

(5) in (4) eingeführt ergibt:

$$-m\omega^2 x' + K_1 x' = e_0 \mathfrak{E}'_{x'} - i\omega (e_0/c)\cdot(y'\mathfrak{H}_{z'} - z'\mathfrak{H}_{y'}) \tag{6}$$

und zwei weitere Gleichungen.

Man ordnet (6) nach x', y', z' und löst das Gleichungssystem nach diesen Grössen auf. Dabei vernachlässigt man in den auftretenden Determinanten alle Glieder, in denen $\mathfrak{H}$ von höherer als der ersten Ordnung ist[1]). Unter Benutzung der Abkürzungen

$$\frac{1}{K_1 - m\omega^2} = A_1, \qquad \frac{1}{K_2 - m\omega^2} = A_2, \qquad \frac{1}{K_3 - m\omega^2} = A_3, \tag{7}$$

erhält man die Lösungen:

$$\left.\begin{aligned} x' &= A_1 e_0 \mathfrak{E}'_{x'} + i A_1 \cdot \omega e_0^2/c\cdot(A_2 \mathfrak{E}'_{y'}\mathfrak{H}_{z'} - A_3 \mathfrak{E}'_{z'}\mathfrak{H}_{y'}),\\ y' &= A_2 e_0 \mathfrak{E}'_{y'} + i A_2 \cdot \omega e_0^2/c\cdot(A_3 \mathfrak{E}'_{z'}\mathfrak{H}_{x'} - A_1 \mathfrak{E}'_{x'}\mathfrak{H}_{z'}),\\ z' &= A_3 e_0 \mathfrak{E}'_{z'} + i A_3 \cdot \omega e_0^2/c\cdot(A_1 \mathfrak{E}'_{x'}\mathfrak{H}_{y'} - A_2 \mathfrak{E}'_{y'}\mathfrak{H}_{x'}), \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

der Beitrag des einzelnen Moleküls zur Polarisation des Mediums in der x'-Richtung ist also z. B.

$$e_0 \sum_p x',$$

wobei sich die Summe über sämtliche Dispersionselektronen des Moleküls erstreckt.

Es soll jetzt die Polarisation bezogen auf ein raumfestes Koordinatensystem X, Y, Z berechnet werden, bei dem die z-Achse der Richtung des einfallenden Strahles und der Richtung des Magnetfeldes parallel ist. Dann sind:

$$\mathfrak{H}_x = \mathfrak{E}_y = 0; \qquad \mathfrak{E}_z = \mathfrak{E}'_z = 0. \tag{9}$$

Der Beitrag des Moleküls zur Polarisation ist dann:

$$\left.\begin{aligned} e_0 \sum_p x &= e_0 \sum_p [x'\cos(xx') + y'\cos(xy') + z'\cos(xz')]\\ e_0 \sum_p y &= e_0 \sum_p [x'\cos(yx') + y'\cos(yy') + z'\cos(yz')]. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Die gesamte dielektrische Polarisation im Kubikzentimeter ist daher:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}_x &= N e_0 \sum_p \left[\overline{x'\cos(xx')} + \overline{y'\cos(xy')} + \overline{z'\cos(xz')}\right]\\ \mathfrak{P}_y &= N e_0 \sum_p \left[\overline{x'\cos(yx')} + \overline{y'\cos(yy')} + \overline{z'\cos(yz')}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

In (11) bedeuten die überstrichenen Grössen Mittelwerte über alle Raumrichtungen und N die Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter. Durch Einsetzen

[1]) Eine einfache Abschätzung lehrt, dass bei allen praktisch vorkommenden Feldstärken diese Vernachlässigung zulässig ist.

von (8) in (11) und Transformation aller vorkommenden Vektorgrössen mit Hilfe der gewöhnlichen rechtwinkeligen Koordinatentransformation vom gestrichenen auf das ungestrichene System erhält man unter Berücksichtigung von (9):

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{P}_x = N e_2^0 \sum_p \{ & \mathfrak{E}_x' [A_1 \overline{\cos^2(xx')} + A_2 \overline{\cos^2(xy')} + A_3 \overline{\cos^2(xz')}] \\ & + \mathfrak{E}_y' [A_1 \overline{\cos(xx')\cos(yx')} + A_2 \overline{\cos(xy')\cos(yy')} + A_3 \overline{\cos(xz')\cos(yz')}] \\ & + i \cdot e_0 \omega/c \cdot \mathfrak{H}_z \mathfrak{E}_y' [A_1 A_2 \overline{\cos^2(zz')} + A_2 A_3 \overline{\cos^2(zx')} + A_3 A_1 \overline{\cos^2(zy')}] \}.\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Ein entsprechender Wert ergibt sich für $\mathfrak{P}_y$. Die in (12) auftretenden Mittelwerte erhält man sehr leicht durch die Überlegung, dass die Mittelwerte in den einzelnen Summen aus Symmetriegründen gleich sein und andererseits auch den Orthogonalitätsrelationen der trigonometrischen Funktionen gehorchen müssen. Daher ist:

$$\overline{\cos^2(xx')} = {}^1/_3 \text{ usw.},$$

$$\overline{\cos(xx')\cos(xy')} = 0 \text{ usw.}$$

Somit geht (12) über in:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{P}_x &= N e_0^2/3 \cdot [\sum_p (A_1 + A_2 + A_3)\mathfrak{E}_x' + i \cdot e_0 \omega/c \cdot \mathfrak{H}_z \sum_p (A_1 A_2 + A_2 A_3 + A_3 A_1)\mathfrak{E}_y'] \\ \mathfrak{P}_y &= N e_0^2/3 \cdot [\sum_p (A_1 + A_2 + A_3)\mathfrak{E}_y' - i \cdot e_0 \omega/c \cdot \mathfrak{H}_z \sum_p (A_1 A_2 + A_2 A_3 + A_3 A_1)\mathfrak{E}_x'].\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Zwischen der am Elektron angreifenden Feldstärke und der makroskopischen Feldstärke besteht der Zusammenhang:

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E} + 4\pi/3 \cdot \mathfrak{P}, \quad (14)$$

wenn man für die Konstante des inneren Feldes den LORENTZschen Wert $4\pi/3$ nimmt[1]). Durch Einsetzen von (14) in (13) unter Verwendung der Abkürzungen:

$$S_1 \equiv \sum (A_1 + A_2 + A_3)$$

$$S_2 \equiv \sum (A_1 A_2 + A_2 A_3 + A_3 A_1)$$

folgt bei Auflösung nach $\mathfrak{P}$:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{P}_x &= \frac{N e_0^2}{3} \frac{S_1}{1 - 4\pi/9 \cdot N e_0^2 S_1} \mathfrak{E}_x + i \frac{N e_0^2}{3} \frac{\omega/c \cdot \mathfrak{H} S_2}{(1 - 4\pi/9 \cdot N e_0^2 S_1)^2} \mathfrak{E}_y \\ \mathfrak{P}_x &= \frac{N e_0^2}{3} \frac{S_1}{1 - 4\pi/9 \cdot N e_0^2 S_1} \mathfrak{E}_y - i \frac{N e_0^2}{3} \frac{\omega/c \cdot \mathfrak{H} S_2}{(1 - 4\pi/9 \cdot N e_0^2 S_1)^2} \mathfrak{E}_x\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

oder abgekürzt:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{P}_x &= L_1 \mathfrak{E}_x + i L_2 \mathfrak{E}_y, \\ \mathfrak{P}_y &= L_1 \mathfrak{E}_y - i L_2 \mathfrak{E}_x.\end{aligned}\right\} \quad (15')$$

$\mathfrak{P}$ eliminiert man in (15') mit Hilfe der in der Elektronentheorie auftretenden Wellengleichungen:

$$\left.\begin{aligned}c^2 (d^2 \mathfrak{E}_x / dz^2) &= \ddot{\mathfrak{E}}_x + 4\pi \ddot{\mathfrak{P}}_x, \\ c^2 (d^2 \mathfrak{E}_y / dz^2) &= \ddot{\mathfrak{E}}_y + 4\pi \ddot{\mathfrak{P}}_y.\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Man erhält dann zwei Gleichungen für $\mathfrak{E}_x$ und $\mathfrak{E}_y$, die sich durch folgende Ansätze integrieren lassen:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{E}_x &= E_x e^{i(\omega t + \varkappa z)}, \\ \mathfrak{E}_y &= E_y e^{i(\omega t + \varkappa z)}.\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

[1]) Über die Grenzen, innerhalb deren das zulässig ist, siehe z. B. FUCHS, O. und WOLF, K. L., Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 6, I B. Leipzig 1935.

Es folgen die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}(\varkappa^2 c^2 - \omega^2 - 4\pi\,\omega^2 L_1) E_x &= i\,4\pi\,\omega^2 L_2 E_y \\ 4\pi\,\omega^2 L_2 \cdot E_x &= i(\varkappa^2 c^2 - \omega^2 - 4\pi\,\omega^2 L_1) E_y .\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Durch Division der beiden Gleichungen (18) erhält man für $\varkappa^2$ die Bedingung:

$$(\varkappa^2 c^2 - \omega^2 - 4\pi\,\omega^2 L_1)^2 = (4\pi\,\omega^2 L_2)^2, \quad (19)$$

$$\varkappa^2 c^2 = \omega^2 (1 + 4\pi L_1) \pm 4\pi\,\omega^2 L_2 . \quad (20)$$

Einsetzen von (20) in (18) ergibt:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{E}_x - i\,\mathfrak{E}_y &= 0, \\ \mathfrak{E}_x + i\,\mathfrak{E}_y &= 0.\end{aligned}\right\} \quad (21)$$

(21) ist der Ausdruck für eine rechts- und für eine linkszirkularpolarisierte Welle. Die Bedeutung von $\varkappa$ geht aus (17) hervor. Es ist:

$$\varkappa_- = \omega / v_- ; \quad \varkappa_+ = \omega / v_+ ,$$

wobei v_- und v_+ die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden zirkularpolarisierten Wellen im Medium sind. Führt man die Brechungsexponenten n_- und n_+ ein, so ist:

$$\varkappa_- = \omega n_- / c ; \quad \varkappa_+ = \omega n_+ / c . \quad (22)$$

Nun ist die mit D'' bezeichnete Drehung der Polarisationsebene eines linear polarisierten Lichtstrahles auf 1 cm Schichtlänge in Bogenmass:

$$D'' = \frac{\omega}{2c}(n_- - n_+) = \frac{\omega}{4c}\,\frac{n_-^2 - n_+^2}{n} = \frac{2\pi\,\omega}{c\,n} L_2 . \quad (23)$$

n ist der Brechungsindex des Mediums ohne Magnetfeld. Der zweite Teil von (23) folgt aus (20).

Für $\mathfrak{H} = 0$ wird in (20) $L_2 = 0$. (20) liefert dann einen Wert für n, durch den die Summe S_1 in dem Ausdruck für L_2 eliminiert werden kann. Setzt man diesen Wert für L_2 in (23) ein, so folgt:

$$\frac{D''}{\mathfrak{H}} \equiv D' = \frac{8\pi^3}{27\lambda^2} N e_0^3 \frac{(n^2+2)^2}{n} S_2 , \quad (24)$$

wobei D' die Drehung in Bogenmass im homogenen Felde von 1 Gauss ist.

Die Molrotation ist so[1]) gegeben zu:

$$[D]_M = D' \frac{M}{\varrho} a = a \frac{8\pi^3 N_L e_0^3}{27\lambda^2} \frac{(n^2+2)^2}{n} S_2 \quad (25)$$

und damit die der Molrefraktion entsprechenden Grösse Φ zu[2]):

$$\Phi = \frac{[D]_M n \lambda^2}{(n^2+2)^2} = a \frac{8\pi^3 N_L e_0^3}{27} \sum_p (A_1 A_2 + A_2 A_3 + A_3 A_1) . \quad (26)$$

Soweit die bei der Ableitung gemachten Vereinfachungen als zulässig gelten können, ist zu erwarten, dass die Grösse Φ der Mischungsregel gehorcht.

Zu berücksichtigen ist weiter, dass auf den Brechungsindex im sichtbaren Spektrum die ultraroten Eigenschwingungen der Moleküle

---

[1]) a in Gleichung (25) ist der Umrechnungsfaktor von Bogenmass auf Minuten.

[2]) Die gleiche Invariante für die magnetische Drehung erhält SCHARF ohne Berücksichtigung der Anisotropie der Moleküle.

schon einen merklichen Einfluss ausüben[1]). Da diese Schwingungen in der ganzen Ableitung unberücksichtigt geblieben sind, müsste man, streng genommen, in (26) einen Wert für n einsetzen, der sich nach Ausschaltung des Einflusses der Ultrarotglieder ergäbe. Eine Betrachtung der Wellenlängenabhängigkeit von Φ muss aber jedenfalls darüber Aufklärung geben, ob durch die Benutzung des gemessenen Wertes für den Brechungsindex eine Abweichung von der Mischungsregel für Φ hervorgerufen wird. Die Abweichung müsste ja mit abnehmender Wellenlänge kleiner werden.

Die Grössen Φ sind für die vier Wellenlängen 5893, 5000, 4500 und 4000 Å in den Tabellen 27 bis 34 angegeben. Für den ultravioletten Bereich konnte die Berechnung, da die Brechungsexponenten hier nicht gemessen werden konnten, nicht durchgeführt werden.

Tabelle 27. Benzol—Hexan.

	$\lambda = 5893$ Å		$\lambda = 5000$ Å		$\lambda = 4500$ Å		$\lambda = 4000$ Å	
Lösung	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} \cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} \cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} \cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} \cdot 10^3$
C_6H_{14}	4·884		5·003		5·098		5·232	
1	5·332	2	5·518	4	5·666	5	5·878	6
2	5·757	6	5·965	4	6·152	5	6·434	5
3	6·116	5	6·351	1	6·579	2	6·935	3
4	6·459	5	6·756	4	7·017	5	7·422	5
5	6·769	5	7·082	2	7·378	3	7·838	3
6	7·057	6	7·387	0	7·712	1	8·221	2
7	7·302	4	7·687	1	8·037	2	8·587	2
C_6H_6	7·674		8·119		8·504		9·126	

Tabelle 28. Benzol—Cyclohexan.

	$\lambda = 5893$ Å		$\lambda = 5000$ Å		$\lambda = 4500$ Å		$\lambda = 4000$ Å	
Lösung	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} \cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} \cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} \cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} \cdot 10^3$
C_6H_{12}	4·072		4·146		4·214		4·297	
1	4·831	5	4·984	5	5·116	4	5·331	9
2	5·354	5	5·548	3	5·730	5	6·031	9
3	5·784	4	6·053	6	6·273	8	6·610	8
4	6·092	7	6·367	5	6·618	7	7·004	7
5	6·471	6	6·786	5	7·090	9	7·525	8
6	6·831	5	7·198	6	7·503	6	7·975	4
7	7·165	3	7·534	0	7·875	1	8·420	1
C_6H_6	7·674		8·119		8·504		9·126	

[1]) Für den FARADAY-Effekt selbst besteht in dem betrachteten Wellenlängenbereich erfahrungsgemäss bei diamagnetischen Substanzen ein Einfluss ultraroter Eigenschwingungen nicht.

Tabelle 29. *i*-Propanol—Hexan.

Lösung	$\lambda = 5398$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	$\lambda = 5000$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	$\lambda = 4500$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	$\lambda = 4000$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$
C_6H_{14}	4·884		5·003		5·098		5·232	
1	4·542	0	4·653	1	4·741	0	4·873	1
2	4·254	1	4·359	2	4·431	0	4·559	2
3	3·996	2	4·088	3	4·163	1	4·278	1
4	3·767	2	3·863	4	3·923	1	4·026	0
5	3·559	2	3·644	4	3·710	2	3·803	1
6	3·375	1	3·440	—1	3·509	—1	3·607	2
7	3·214	2	3·270	—2	3·332	—2	3·430	2
C_3H_7OH	2·977		3·036		3·099		3·191	

Tabelle 30. *i*-Propanol—Benzol.

Lösung	$\lambda = 5893$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	$\lambda = 5000$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	$\lambda = 4500$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	$\lambda = 4000$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$
C_6H_6	7·674		8·119		8·504		9·126	
1	6·730	4	7·083	2	7·410	3	7·928	3
2	6·142	3	6·459	3	6·750	5	7·204	5
3	5·586	6	5·845	4	6·096	5	6·486	6
4	5·028	6	5·253	5	5·465	7	5·786	7
5	4·459	2	4·661	5	4·829	6	5·094	7
6	3·965	4	4·123	7	4·252	7	4·446	6
7	3·466	3	3·570	4	3·667	4	3·815	5
C_3H_7OH	2·977		3·036		3·099		3·191	

Tabelle 31. Chlorbenzol—Hexan.

Lösung	$\lambda = 5893$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	$\lambda = 5000$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	$\lambda = 4500$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	$\lambda = 4000$ Å Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$
C_6H_{14}	4·884		5·003		5·098		5·232	
1	5·406	6	5·585	8	5·726	8	5·947	9
2	5·906	12	6·132	14	6·322	14	6·609	14
3	6·363	14	6·636	16	6·873	18	7·238	18
4	6·787	14	7·090	16	7·387	19	7·823	20
5	7·172	12	7·515	13	7·834	15	8·329	16
6	7·531	10	7·914	12	8·265	13	8·814	13
7	7·864	7	8·263	7	8·636	6	9·233	6
C_6H_5Cl	8·347		8·793		9·220		9·898	

Tabelle 32. Chlorbenzol—Cyclohexan.

	$\lambda = 5893$ Å		$\lambda = 5000$ Å		$\lambda = 4500$ Å		$\lambda = 4000$ Å	
Lösung	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$
C_6H_{12}	4·072		4·146		4·214		4·297	
1	4·955	9	5·113	10	5·265	13	5·486	16
2	5·480	12	5·693	16	5·890	18	6·117	20
3	6·001	13	6·250	16	6·486	17	6·851	19
4	6·504	12	6·785	11	7·105	19	7·519	18
5	7·004	11	7·360	15	7·669	15	8·163	16
6	7·458	7	7·857	10	8·201	10	8·716	6
7	7·904	3	8·336	6	8·726	5	9·341	6
C_6H_5Cl	8·347		8·793		9·220		9·898	

Tabelle 33. Chlorbenzol—Benzol.

	$\lambda = 5893$ Å		$\lambda = 5000$ Å		$\lambda = 4500$ Å		$\lambda = 4000$ Å	
Lösung	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$
C_6H_6	7·674		8·119		8·504		9·126	
1	7·736	—1	8·165	—3	8·556	—2	9·169	—4
2	7·805	—1	8·220	—4	8·615	—4	9·256	—3
3	7·877	—1	8·314	—2	8·718	—2	9·351	—2
4	7·959	—1	8·408	—1	8·812	0	9·443	—2
5	8·044	0	8·453	—4	8·866	—3	9·515	—4
6	8·115	—1	8·537	—3	8·947	—4	9·613	—3
7	8·207	0	8·662	—1	9·081	0	9·740	0
C_6H_5Cl	8·347		8·793		9·220		9·898	

Tabelle 34. Chlorbenzol—Tetrachlorkohlenstoff.

	$\lambda = 5893$ Å		$\lambda = 5000$ Å		$\lambda = 4500$ Å		$\lambda = 4000$ Å	
Lösung	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$	Φ	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\cdot 10^3$
CCl_4	4·636		4·762		4·843		4·978	
1	5·071	6	5·236	7	5·375	10	5·583	12
2	5·501	9	5·709	10	5·893	15	6·171	18
3	5·935	11	6·172	12	6·389	15	6·736	19
4	6·364	12	6·665	17	6·917	18	7·308	19
5	6·794	11	7·112	12	7·413	15	7·865	16
6	7·214	9	7·592	13	7·921	14	8·437	15
7	7·624	5	8·027	8	8·388	8	8·952	7
C_6H_5Cl	8·347		8·793		9·220		9·898	

Diskussion der Messergebnisse.

Es soll jetzt der Versuch gemacht werden, Aussagen über den Ordnungszustand und die zwischenmolekularen Kräfte in den Mischungen zu gewinnen durch zusammenhängende Betrachtung des Verlaufes der Grössen V_M, $[D]_M$, Φ und R in den Mischungen. Hierdurch wird sich andererseits eine Möglichkeit ergeben, Voraussagen darüber zu machen, wie die Mischungen beschaffen sein müssen, damit für die eine oder andere jener Grössen die Mischungsregel erfüllt ist. Rein formal hat die Mischungsregel für die betrachteten Funktionen die Gestalt[1]):

$$V_{M_{12}} = c_1 V_{M_1} + c_2 V_{M_2}, \tag{I}$$

$$[D]_{M_{12}} = c_1 [D]_{M_1} + c_2 [D]_{M_2} \tag{II}$$

$$\Phi_{12} = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2, \tag{IIa}$$

$$B_{12} = c_1 B_1 + c_2 B_2, \tag{III}$$

$$R_{12} = c_1 R_1 + c_2 R_2. \tag{IIIa}$$

Es wurden nun die einzelnen Funktionen X der Mischungen gemäss den Gleichungen (I) bis (IIIa) berechnet und mit den aus den gemessenen Werten gewonnenen verglichen, in der Weise, dass die Ausdrücke[2])

$$\Delta X / X = (X_{\text{gem.}} - X_{\text{ber.}}) / X_{\text{ber.}},$$

also die relativen Abweichungen der aus den Messungen erhaltenen Werte von X von der Mischungsregel gebildet wurden. Sie sind in Abhängigkeit von c_1 in den Fig. 5 bis 39 dargestellt[3]).

Wir beginnen mit der Diskussion von Formel (I) (Fig. 37 bis 39).

Die stärkere Volumenvergrösserung eines Gemisches von Benzol—Cyclohexan gegenüber einem Gemisch von Benzol—Hexan (Fig. 37) ist, da aus Messungen der Mischungswärmen und Polarisationsmessungen der beiden Gemische[4]) hervorgeht, dass Cyclohexan noch schwächer entassoziierend wirkt als Hexan, nur durch eine stärkere Auflockerung des Cyclohexans und seine geringere Solvatbildung mit dem Benzol zu erklären. Cyclohexan dürfte demnach, soweit bekannt, unter den einfacheren Lösungsmitteln die Flüssigkeit

[1]) Über Gesichtspunkte, die vom formalen Standpunkt aus bei der Mischungsregel zu beachten sind, vgl. SCHÖNROCK, Z. Physik **46** (1928) 314; **78** (1932) 707. [2]) $X_{\text{ber.}}$ nach der Mischungsregel. [3]) $\Delta\Phi/\Phi$ ist ausserdem in den Tabellen 27 bis 34 angegeben. [4]) WOLF, K. L., PAHLKE, H. und WEHAGE, K., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1. HARMS, H., demnächst erscheinende Würzburger Dissertation.

mit den geringsten VAN DER WAALSschen Kraftwirkungen (Restvalenzen) sein. Die Mischung von Chlorbenzol mit Hexan und mit Cyclohexan (Fig. 39) liefert eine weitere Stütze für diese Vermutung. Während der Einfluss der Solvatbildung zwischen dem polaren

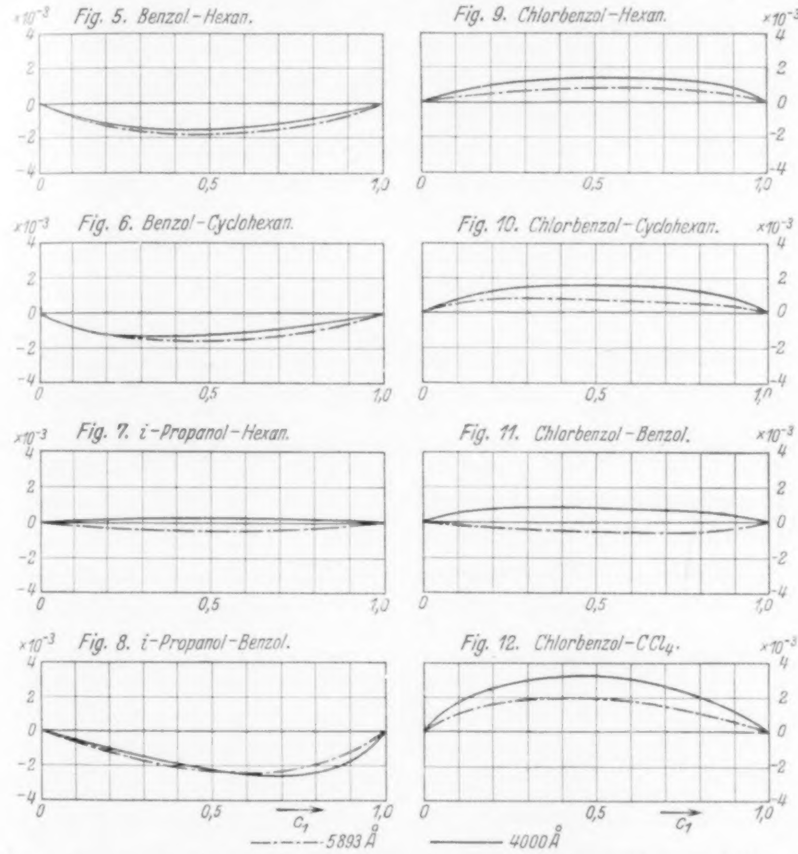


Fig. 5 bis 12. Relative Abweichungen der BEER-LANDOLTschen Refraktionskonstanten von der Mischungsregel[1]).

C_6H_5Cl und dem Hexan den der geringen Entassoziation des Chlorbenzols überwiegt (Volumenverkleinerung), gibt beim Gemisch Chlorbenzol—Cyclohexan die zwischenmolekulare Indifferenz des letzteren der Volumenänderung das entgegengesetzte Vorzeichen. Beim Mischen

[1]) Die als Abszissen aufgetragenen Molenbrüche beziehen sich stets auf die an erster Stelle angegebene Substanz.

von Chlorbenzol mit Benzol scheinen die stärkere entassoziierende Wirkung des Benzols und seine grössere Neigung zur Solvatbildung (starke Anisotropie der Polarisierbarkeit) sich auszugleichen. Beim Mischen mit i-Propanol wird offenbar die stärker entassoziierende

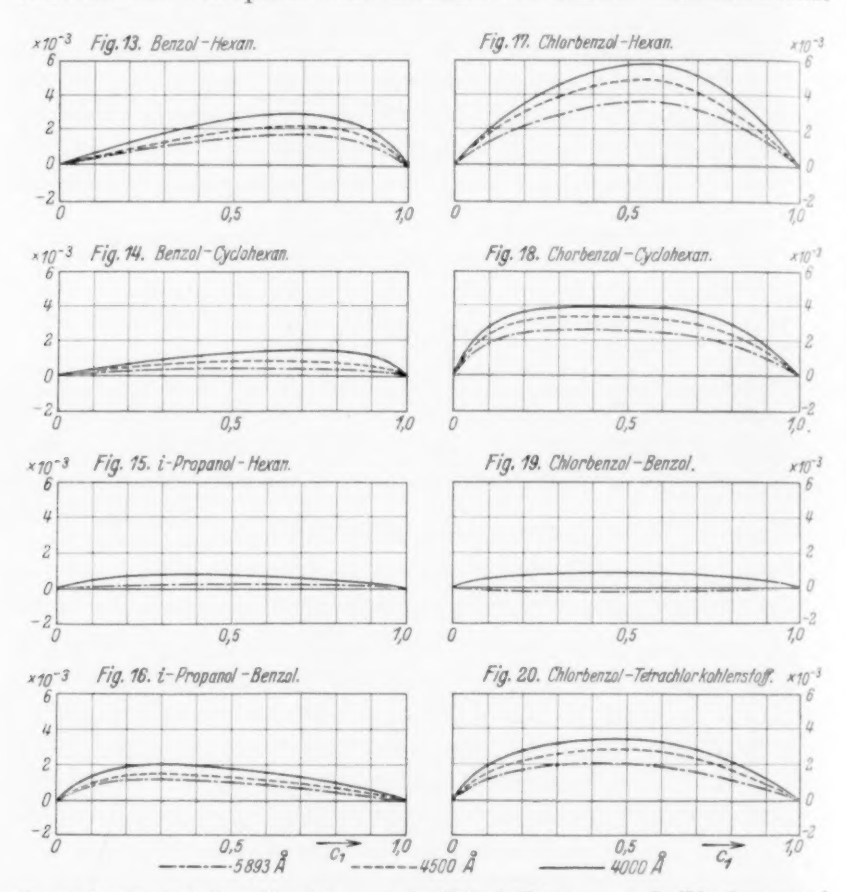


Fig. 13 bis 20. Relative Abweichungen der Molrefraktionen von der Mischungsregel.

Wirkung des Benzols im Vergleich zum Hexan[1]) durch seine grössere Neigung zur Solvatbildung mit dem Alkohol übertroffen. Beim Gemisch $C_6H_5Cl - CCl_4$ sind die Verhältnisse bereits zu verwickelt, um

[1]) Vgl. den Verlauf der Mischungswärmen (Wolf, K. L. und Mitarbeiter, loc. cit.) und der Molekularpolarisation (Hennings, C., Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 267).

eine Deutung der verhältnismässig schwachen Volumenverminderung des Gemisches zu bieten[1]).

Zur Prüfung des Gültigkeitsbereiches von (II) und (IIa) ist nach dem physikalischen Sinn der beiden Mischungsregeln zu fragen.

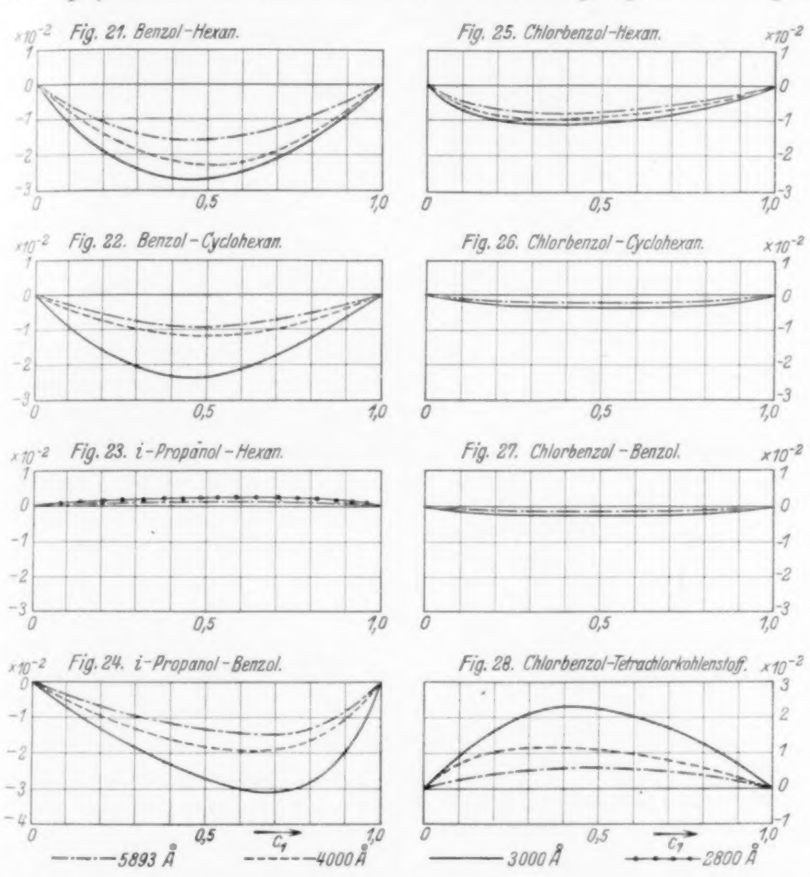


Fig. 21 bis 28. Relative Abweichungen der Molrotationen von der Mischungsregel.

(II) ist offenbar die makroskopische dem LANDOLT-BEERschen Ausdruck entsprechende, (IIa) die molekulare dem LORENTZschen Ausdruck entsprechende Mischungsregel für die Magnetorotation. (II)

---

[1]) Beim CCl_4, das kein Dipolmoment hat, haben Pole höherer Ordnung bereits einen nicht mehr zu vernachlässigenden Einfluss. Siehe hierzu FUCHS, O. und WOLF, K. L., loc. cit.

sollte also in erster Linie Gültigkeit für eine „körnige" Struktur der Mischung (z. B. grosse Assoziationskomplexe oder Gemische ohne Einfluss spezifischer zwischenmolekularer Wirkungen) haben, (IIa) dagegen die bessere Übereinstimmung bei echten Lösungen ergeben[1]).

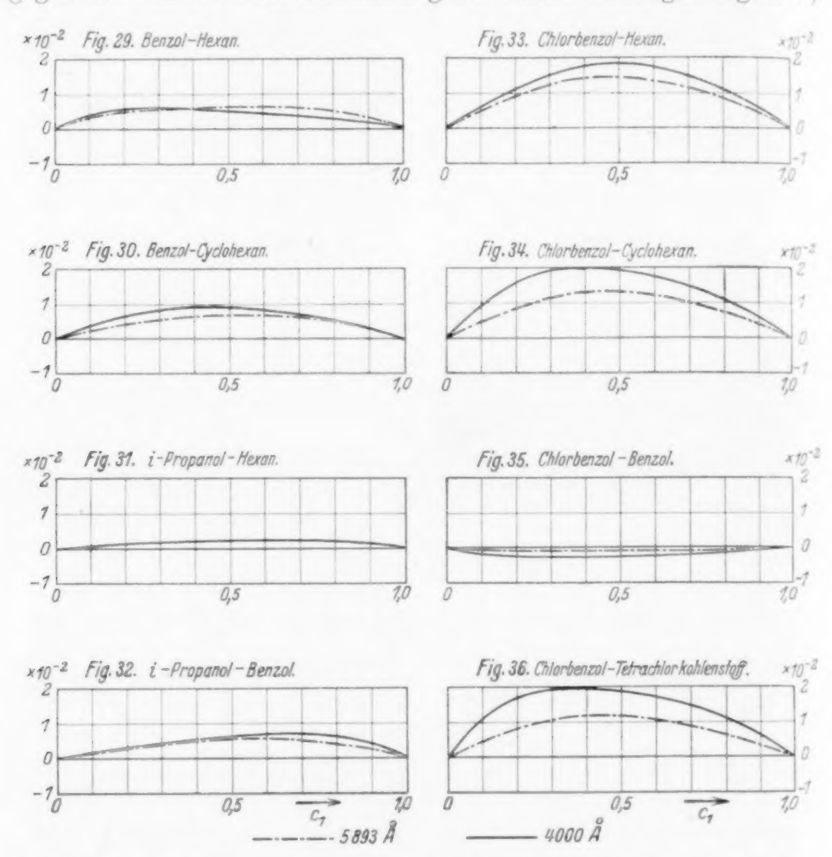


Fig. 29 bis 36. Relative Abweichungen der Drehungskonstanten Φ von der Mischungsregel.

Die Fig. 21 bis 36 liefern hierfür eine sehr gute Bestätigung. In der Mischung Benzol—Hexan und ebenso (infolge der entassoziierenden und solvatisierenden Wirkung des Benzols) in i-Propanol—Benzol sind verhältnismässig kleine Assoziationskomplexe zu er-

[1]) Siehe hierzu die Messungen der Oberflächenspannung von TRIESCHMANN, H. G., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 328.

warten; daher ist (IIa) bei diesen Mischungen weit überlegen, während bereits bei Benzol—Cyclohexan dies durch grössere Benzolkomplexe (infolge der Indifferenz des C_6H_{12}) verhindert wird. Beim Mischen von Chlorbenzol mit Hexan und mit Cyclohexan ist dagegen (II) überlegen infolge der starken Assoziation des C_6H_5Cl, und zwar bezeichnenderweise am stärksten wieder in der Mischung mit Cyclohexan. Auch bei der Mischung $C_6H_5Cl—CCl_4$ liegt eine Andeutung für grosse Assoziationskomplexe vor. Die Messungen von SCHARF[1]) schliessen sich gut an diese Überlegungen an. SCHARF findet bei den Gemischen Äthanol—Wasser und Aceton—Wasser eine bessere Gültigkeit von (II), was, da in diesen Gemischen sehr grosse H_2O-Komplexe anzunehmen sind, den Erwartungen entspricht. (IIa) zeigt sich dagegen leistungsfähiger für Äthanol—Benzol (und anscheinend auch für Äthanol—Nitrobenzol).

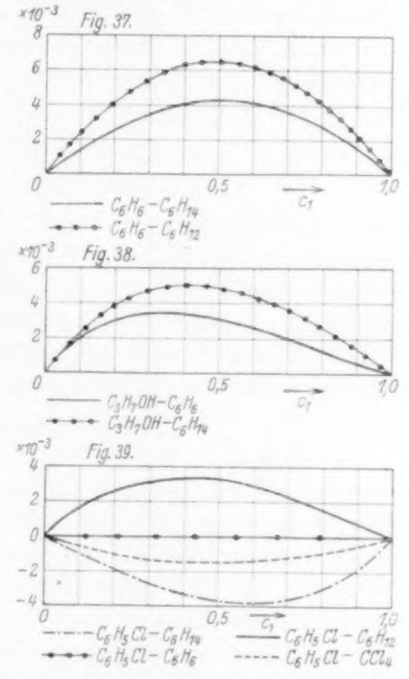


Fig. 37 bis 39. Relative Abweichungen der Molvolumina von der Mischungsregel.

Gemäss der physikalischen Bedeutung von B und R ist zu erwarten, dass eine Betrachtung von (III) und (IIIa) ganz ähnliche Ergebnisse haben wird, wie sie für $[D]_M$ und Φ gefunden wurden[2]). Die Fig. 5 bis 20 zeigen, dass diese Vermutung in befriedigender Weise bestätigt wird. Eine eindeutige Überlegenheit von (IIIa) zeigt sich nur für das Gemisch i-Propanol—Benzol, für das nach den früheren Überlegungen verhältnismässig kleine Molekülkomplexe anzunehmen sind. Während für Benzol—Hexan und Benzol—Cyclohexan (III) und (IIIa) nahezu gleich gute Ergebnisse liefern, ist für Chlorbenzol—Hexan und Chlorbenzol—Cyclohexan (III) weit überlegen. Bei Chlorbenzol—CCl_4

[1]) SCHARF, K., loc. cit. [2]) Absolut genommen sind die Abweichungen für $[D]_M$ und Φ grösser, da die Dispersionskonstanten hier in doppelt so hoher Potenz eingehen wie in B und R.

finden wir für die Refraktionsausdrücke ebenfalls ähnliche Verhältnisse, wie bei der Betrachtung von (II) und (IIa).

Auch die Asymmetrie, die teilweise die Kurven zeigen, wird nun verständlich. Betrachten wir z. B. die Kurven für die Mischungen, in denen Benzol als Komponente auftritt, und sehen dabei von den Kurven für Φ, bei denen die diesbezüglichen Effekte nicht klar genug hervortreten, ab, so ist für R die stärkste Abweichung von der Mischungsregel bei grosser Benzolkonzentration, also bei stärkerer Assoziation des Benzols, für B und $[D]_M$ bei kleiner Benzolkonzentration, wo in grösserem Masse Entassoziation eingetreten ist[1]).

Nicht betrachtet wurden bisher die Mischungen *i*-Propanol—Hexan und Chlorbenzol—Benzol. Für diese Gemische liefern (II), (IIa), (III) und (IIIa) gleich gute Übereinstimmung. Makroskopische und molekulare Betrachtungsweise werden hier also gleichwertig, was vermutlich so zu erklären ist, dass sich die unpolaren Teile der sterisch sehr ähnlichen Partner in der Mischung so ordnen, wie das auch in den reinen Komponenten geschieht, eine Annahme, die HENNINGS[2]) auf Grund anderweitiger Messungen für Alkohol—Hexan-Mischungen bereits ausgesprochen hat. Einen weiteren Beleg hierfür liefert auch die Messung von SCHARF[3]) an Nitrobenzol—Benzol.

Insbesondere die letzten Überlegungen legen den Schluss nahe, dass bei der magnetischen Drehung und bei der Refraktion vorzüglich der Dispersionseffekt zur Geltung kommt, während sich polare Gruppen wesentlich nur in indirekter Weise (hauptsächlich infolge Änderung der Molekülabstände und damit des Dispersionseffektes) äussern. Dies ist auch auf Grund der Dispersionsformeln zu erwarten, die erkennen lassen, dass am stärksten optisch aktiv wirksam Eigenfrequenzen im kurzwelligeren Ultraviolett sind, die durch Dipolkräfte nur noch wenig beeinflussbar sind (lediglich Resonanzbeeinflussung).

Der Fehler in Φ, welcher durch Benutzung des gemessenen Brechungsexponenten (ohne Abzug des Ultraroteinflusses) entsteht[4]), ist für das sichtbare Gebiet offenbar schon gering, da die Abweichungen von Φ ganz normal mit abnehmender Wellenlänge grösser werden.

---

[1]) Das Benzol wird in erster Linie für die Abweichungen verantwortlich zu machen sein, da eine Änderung seiner dem betrachteten Wellenlängenbereich näher gelegenen Eigenfrequenzen sich stärker bemerkbar macht. [2]) HENNINGS, C., loc. cit. [3]) SCHARF, K., loc. cit. [4]) Siehe S. 262f.

Auftretende Unterschiede in der Dispersion der $[D]_M$ überschreiten zu wenig die Messfehler, um eine Diskussionsgrundlage zu bieten.

Praktisch besonders wichtig erscheint die Übereinstimmung des Verlaufes von R und Φ sowie von B und $[D]_M$ in den Mischungen, die es ermöglicht, auf Grund der einfacher und genauer ausführbaren Messungen der Brechungsindices die gleichen Aufschlüsse zu erhalten, wie sie Messungen der magnetischen Drehung an Mischungen für die zwischenmolekularen Kräfte liefern. Dabei müsste es besonders aufschlussreich sein, den Verlauf der Molekularrefraktion in Mischungen bei kleinen Konzentrationen zu verfolgen, was bei der magnetischen Drehung auf grosse experimentelle Schwierigkeiten stösst wegen der erforderlichen Herabminderung der Messfehler.

Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf bin ich zu grösstem Dank verpflichtet für das fördernde Interesse, das ich bei dieser Arbeit stets von ihm erfahren durfte. Meinen Dank schulde ich ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung eines Teiles der benutzten Apparatur und dem Mathematischen Seminar der Universität Kiel, insbesondere Herrn Prof. R. Schmidt, für die Erlaubnis zur Benutzung einer Rechenmaschine.

Über die Grösse der Radikalkonzentrationen beim homogenen thermischen Zerfall organischer Moleküle.

I. Die Berechnung der mit Hilfe der Parawasserstoffmethode gefundenen Radikalkonzentrationen und die Reaktion $CH_3 + H_2$ [1]).

Von

Franz Patat.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 2. 36.)

Wie in einer früheren Arbeit gezeigt werden konnte[2]), stellt sich beim thermischen Zerfall organischer Moleküle, wenn CH_3-Radikale abgespalten werden, zusammen mit Parawasserstoff automatisch eine stationäre H-Atomkonzentration ein, die mit der CH_3-Konzentration durch den Ausdruck zusammenhängt:

$$\frac{[H]}{[CH_3]} = \frac{k^*}{k^{**}} \frac{[H_2]}{[\text{organ. Subst.}]}.$$

Das Verhältnis der Konstanten k^*/k^{**}, das für die Berechnung der CH_3-Konzentration aus der gemessenen H-Atomkonzentration nötig ist, wurde in der früheren Arbeit geschätzt und wird in dieser Arbeit für Acetaldehyd bestimmt. Dazu wird die photochemische Zersetzung von Acetaldehyd im Wellenlängenbereich um 313 mμ zwischen Zimmertemperatur und 420° C zusammen mit Parawasserstoff durchgeführt. Das Verhältnis k^*/k^{**} wird aus der experimentell gemessenen H-Atomkonzentration und der bekannten CH_3-Konzentration zu $^1/_{1000}\, e^{-(1870 \pm 900)/RT}$ gefunden. Ferner kann für die Reaktion $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ ein sterischer Faktor in der Grössenordnung von $^1/_{10000}$ und als obere Grenze eine Aktivierungsenergie von 9000 cal angegeben werden. In der Diskussion wird gezeigt, dass diese Werte scheinbare Widersprüche der Literatur erklären. Weiterhin ergibt eine Rechnung, dass die von West beobachtete Parawasserstoffumwandlung bei der photochemischen Zersetzung von CH_3J und CH_3COCH_3 nicht paramagnetischer Natur sein kann. Sie wird den H-Atomen zugeschrieben, die nach der Reaktion $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ entstehen. Für die Bildungswärme von Methan aus $CH_3 + H$ wird schliesslich als untere Grenze ein Wert von 103 kcal abgeleitet.

Problemstellung.

Diese und die folgende Untersuchung schliessen unmittelbar an frühere Arbeiten[2])[3]) an, die die Bestimmung der Radikalkonzentration

[1]) Eine vorläufige Mitteilung über diese und die folgende Arbeit ist in den Naturwiss. **24** (1936) 62 erschienen. Einzelheiten der Notiz sind durch diese Arbeiten überholt. [2]) Patat und Sachsse, Naturwiss. **23** (1935) 247. Z. Elektrochem. 41 (1935) 493. Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 105. Die letztgenannte Arbeit wird im folgenden als I zitiert werden. [3]) Patat und Sachsse, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen III 1 (1935) 41. Sachsse, H., Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 79.

beim thermischen Zerfall organischer Moleküle und die quantitative Prüfung der RICE-HERZFELDschen Kettentheorie[1]) zum Ziele hatten. In diesen Arbeiten war die organische Substanz zusammen mit Parawasserstoff zersetzt und die stationäre H-Atomkonzentration, die sich während des Zerfalls einstellte, durch die Parawasserstoffumwandlung[2]) gemessen worden.

Wenn im Primärakt des thermischen Zerfalls H-Atome gebildet werden und diese den kettenmässigen Zerfall bestreiten, so kann aus der gemessenen stationären H-Atomkonzentration quantitativ der Teil der Moleküle berechnet werden, der im Primärschritt in Radikale zerfällt[3]).

Für den weit häufigeren Fall, dass CH_3-Radikale Kettenträger sind, liegen die Verhältnisse etwas komplizierter[4]). Es bildet sich wohl auch in diesem Fall eine stationäre H-Atomkonzentration aus, aus der die CH_3-Konzentration und damit der Teil der Moleküle, die in Radikale zerfallen, berechnet werden kann. Nur muss dazu, wie in I ausführlich gezeigt wurde, der Ausdruck

$$\frac{[H]}{[CH_3]} = \frac{k^*}{k^{**}} \frac{[H_2]}{[\text{organ. Subst.}]}$$

ausgewertet werden, worin k^* die Geschwindigkeitskonstante der Bildungsreaktion der H-Atome

$$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$$

und k^{**} die der Verbrauchsreaktion der H-Atome

$$H + \text{organ. Substanz} \begin{cases} \rightarrow H_2 + \text{Radikal} \\ \rightarrow CH_4 + \text{Radikal} \end{cases}$$

ist.

Die Auswertung ist quantitativ nur möglich, wenn man das Verhältnis von k^*/k^{**} kennt. In I haben wir als Differenz der Aktivierungsenergie von k^* und k^{**} summarisch 8 kcal und die sterischen Faktoren als gleich angenommen und unter dieser Voraussetzung Radikalkonzentrationen berechnet, die wesentlich kleiner waren, als sie ein kettenmässiger Zerfall erfordert hätte, in Übereinstimmung mit den Versuchen, bei denen im Primärakt direkt H-Atome abgespalten wurden.

[1]) RICE, F. O. und HERZFELD, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 284. [2]) Siehe dazu GEIB und HARTECK, Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 116. [3]) Siehe Anmerkung 3, S. 274. [4]) Siehe Anmerkung 2, S. 274.

Die Aufgabe dieser Arbeit soll es sein, dieses Verhältnis möglichst exakt zu bestimmen. Freilich erfordert dies zunächst die Beschränkung auf eine Substanz. Durch geeignete Wahl der Versuchssubstanz (Acetaldehyd) ist es aber gelungen, neben diesem Verhältnis k^*/k^{**} auch die Einzelgrössen von k^* und k^{**} mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln und damit auch für die anderen Fälle das Verhältnis k^*/k^{**} festzulegen.

Die Methode und ihre Diskussion.

Die Bestimmung des Verhältnisses von k^*/k^{**} hat mehrere Voraussetzungen. Vor allem muss die CH_3-Konzentration angebbar sein. Ihre Grösse wird davon abhängen, durch welche Reaktionen CH_3-Radikale gebildet bzw. verbraucht werden. Daher muss das Reaktionssystem möglichst eindeutig und durchsichtig sein. Schliesslich muss, da es sich um die Bestimmung der Differenz zweier Aktivierungsenergien, also einer kleinen Grösse handelt, die Untersuchung über ein weites Temperaturgebiet erstreckt werden können.

Von den wenigen in Frage kommenden Substanzen erfüllt Acetaldehyd am besten diese Anforderungen und wurde daher als Versuchssubstanz gewählt. Die CH_3-Konzentration kann in diesem Fall photochemisch vorgegeben werden. Die Untersuchung kann damit in einem grossen Temperaturgebiet unter der Temperatur des thermischen Zerfalls des Aldehyds durchgeführt werden. Der für den photochemischen Zerfall bisher angenommene Kettenmechanismus ist aber nicht ganz widerspruchsfrei und macht eine eingehendere Diskussion notwendig.

Die Photozersetzung von Acetaldehyd ist wiederholt untersucht und im wesentlichen klargestellt worden. Die ausführlichste Untersuchung liegt von LEIGHTON und BLACET[1]) vor. Sie haben das Absorptionsspektrum im gesamten Quarzultraviolett aufgenommen und bei sechs Wellenlängen zwischen 2537 und 3342 Å die Quantenausbeute des Zerfalls und der Polymerisation gemessen. Das Absorptionsspektrum besteht in dem Wellenlängenbereich 3300 bis 3000 Å, in dem die folgenden Versuche unternommen wurden, aus diffusen Banden mit kontinuierlichem Hintergrund, der nach kürzeren Wellenlängen rasch an Intensität gewinnt. Die Zerfallsprodukte sind zu 95% Kohlenoxyd und Methan im Verhältnis 1:1.

[1]) LEIGHTON und BLACET, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 1766.

Den Primärakt des photochemischen Zerfalls für das Gebiet diffuser Banden und des Kontinuums sehen LEIGHTON und BLACET in der Trennung der $C-C$-Bindung, dem sich folgende Reaktionen anschliessen sollen:

Primärakt		$CH_3CHO + h\nu$		$\rightarrow CH_3 + CHO$
Folgereaktionen	1.	CH_3	$+ CHO$	$\rightarrow CH_4 + CO$
	2.	CH_3	$+ CH_3$	$\rightarrow C_2H_6$
	3.	CHO	$+ CHO$	$\rightarrow H_2 + 2\,CO$
	4.	CH_3	$+ CHO + M$	$\rightarrow CH_3CHO + M$

Als Begründung dieses Schemas werden Analogien zum Zerfall des Propionaldehyds angeführt, bei welchem es gelang, 5 bis 10% Wasserstoff in den Analysenprodukten nachzuweisen. Im Falle des Acetaldehyds war das nicht möglich. Diese Gleichungen verlangen,

1. dass das CHO-Radikal langlebig ist und
2. dass die Reaktionen 2 und 3, zu denen noch als weitere mögliche Reaktionen

$$5.\quad 2\,CHO \rightarrow H_2CO + CO$$
$$6.\quad 2\,CHO \rightarrow (CHO)_2$$

kommen, langsam gegen die Reaktion 1 verlaufen, obwohl von diesen Reaktionen 2 und 6 Kombinationsreaktionen (im Dreierstoss) sind, die im Gegensatz zu 1 kaum eine Aktivierungsenergie brauchen werden.

NORRISH[1]), der zusammen mit Mitarbeitern den Zerfall schon früher untersucht hat, hält weiter an seiner Deutung des Primäraktes fest[2]), nach der der Zerfall in einem Schritt in CH_4 und CO erfolgen soll

$$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_4 + CO,$$

und kann als Stütze die Analysenresultate und die Tatsache anführen, dass die gemischten Ketone, die Radikale im Primärschritt abspalten, zu ungefähr gleichen Teilen gemischte Kohlenwasserstoffe liefern. Z. B.

$$CH_3COC_2H_5 \rightarrow CO + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10}.$$

Weiterhin hat LEERMAKERS[3]) die Temperaturabhängigkeit der Photozersetzung von Acetaldehyd zwischen Zimmertemperatur und 300° C im Wellenlängengebiet um 313 mμ untersucht. Seine Ver-

[1]) NORRISH und GRIFFITH, J. chem. Soc. London **1928**, 2829. KIRKBRIDGE und NORRISH, Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 404. [2]) NORRISH, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 103. Siehe auch die Diskussionsbemerkungen. [3]) LEERMAKERS, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1537.

suche zeigen eindeutig, dass CH_3-Radikale im Primärakt gebildet werden müssen, da er mit steigender Temperatur ein rasches Ansteigen der Quantenausbeute findet, die nur durch Zersetzung des Aldehyds nach Ketten erklärt werden kann. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich durch den Ausdruck

$$-d\,[CH_3CHO]/dt = 0{\cdot}3\, I_{\text{abs}} + k\sqrt{I_{\text{abs}}}\,[CH_3CHO] \qquad (1)$$

darstellen, worin k den Wert hat

$$k = 1{\cdot}8 \cdot 10^6 \cdot e^{-10000/RT}\ \text{cm}^{3/2}\ \text{Molquant}^{-1/2}\ \text{sec}^{-1/2}$$

und I_{abs} die absorbierte Lichtmenge ist. Aus den Gasanalysen von Versuchen bei 83° C ergab sich mit ziemlicher Sicherheit ein Betrag von 3% H_2 im gebildeten Gas, woraus LEERMAKERS den Schluss zieht, dass das Schema von LEIGHTON und BLACET richtig ist, und seine eigenen Versuche durch folgende Reaktionen deutet[1]:

$$\begin{array}{llllll}
1. & CH_3CHO + h\nu & & \rightarrow CH_3 + CHO & & \\
5. & CH_3 & + CH_3CHO & \rightarrow CH_4 + CH_3CO & & k_5 \\
4. & CH_3CO & & \rightarrow CO + CH_3 & & \\
7. & CHO & + CH_3CHO & \rightarrow CO + CH_4 + CHO & & k_7 \\
8. & CHO & + CH_3 & \rightarrow CH_4 + CO & & k_8
\end{array}$$

Daraus ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute, abgesehen vom konstanten Glied $0{\cdot}3\, I_{\text{abs}}$, das der Quantenausbeute 0·3 bei Zimmertemperatur Rechnung trägt, der gleiche Ausdruck, wie oben mit

$$k = (k_5 + k_7)/\sqrt{k_8} = 9 \cdot 10^6 \cdot e^{-11000/RT}.$$

Voraussetzung für dieses Schema ist wieder die Langlebigkeit von HCO in diesem Fall nicht nur für Zimmertemperatur, sondern auch für Temperaturen bis 300° C.

Nun gibt es eine Reihe von Anhaltspunkten und experimentellen Erfahrungen, die gegen ein langlebiges CHO-Radikal sprechen. Abgesehen von spekulativen Betrachtungen[2], die aus energetischen Gründen eine geringe Stabilität nahe legen, ist es FRANKENBURGER und KLINKHARDT[3]) nicht gelungen, bei der Synthese von Formaldehyd

[1]) In der Arbeit finden sich noch andere Reaktionen angeführt, die aber bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden. Die obige Numerierung ist die von LEERMAKERS. Näheres über die Begründung und Grösse der Reaktionsgeschwindigkeiten siehe in dieser Arbeit und der Arbeit über den thermischen Zerfall von Acetaldehyd von RICE und HERZFELD, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 284.
[2]) MECKE, Nature **125** (1930) 526. NORRISH, Trans. Faraday Soc. **30**, loc. cit.
[3]) FRANKENBURGER und KLINKHARDT, Z. Elektrochem. **36** (1930) 757.

bzw. Glyoxal aus atomarem Wasserstoff und Kohlenoxyd ein solches Radikal im Absorptionsspektrum zu fassen. Auch die Photolyse von Formaldehyd, bei der im Gebiete kontinuierlicher Absorption H-Atome abgespalten werden, ohne dass dadurch das Verhältnis der Zerfallsprodukte geändert würde[1]), entscheidet gegen ein stabiles HCO-Radikal. Vor allem haben aber die Versuche von FARKAS und SACHSSE[2]) über die Geschwindigkeit der Reaktion

$$H + CO \rightarrow HCO$$

ergeben, dass nur jeder 3700. Dreierstoss zur Anlagerung eines H-Atoms an ein CO-Molekül führt. Diese geringe Stossausbeute ist nur zu verstehen, wenn man entweder eine Aktivierungsenergie für die Anlagerung annimmt oder die Gegenreaktion

$$HCO \rightarrow H + CO$$

in Betracht zieht. Die Annahme einer Aktivierungsenergie würde einen positiven Temperaturkoeffizienten der Aldehydsynthese erwarten lassen, während FRANKENBURGER einen negativen gefunden hat, so dass nur die Möglichkeit übrigbleibt, die geringe Reaktionsausbeute durch die geringe Stabilität des HCO-Radikals zu erklären. FARKAS und SACHSSE geben für das Verhältnis der Geschwindigkeit von Bildungs- und Zerfallsreaktion bei Zimmertemperatur 1:370 an.

Die Ergebnisse LEERMAKERS sind unter diesen Umständen sicher viel zwangloser so zu erklären, dass nur ein kleiner Teil der absorbierten Strahlung zur Zerlegung des Aldehyds in CH_3 und CHO führt, während die Hauptmenge einen Zerfall in CH_4 und CO bewirkt. Auch LEERMAKERS weist auf diese Möglichkeit hin, ohne aber Konsequenzen daraus zu ziehen.

Die Grösse des Anteils des absorbierten Lichtes, das einen Radikalzerfall hervorruft, lässt sich mit genügender Genauigkeit aus den Analysenergebnissen LEERMAKERS bei 83° C zu 5·2% angeben[3]). Dieser Wert gilt für das gesamte Temperaturgebiet der Photozersetzung, da sich aus den Versuchen LEERMAKERS und den

[1]) PATAT, F., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 208. [2]) FARKAS und SACHSSE, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 111. [3]) LEERMAKERS fand bei 83° C 2·9% H_2, 50% CO und als Rest Kohlenwasserstoffe. Die Quantenausbeute ist bei dieser Temperatur nach LEERMAKERS 0·9. Bei Zimmertemperatur ist die Quantenausbeute 0·3. Ist x der Teil des absorbierten Lichtes, der einen Zerfall in Radikale bewirkt, so wird $0{\cdot}3 - x$ die Quantenausbeute für den Zerfall in $CH_4 + CO$

Blindversuchen dieser Arbeit der Extinktionskoeffizient als praktisch unabhängig von der Temperatur ergibt.

Für den mit steigender Temperatur einsetzenden Zerfall nach Ketten können wir dann ein analoges Schema ansetzen, wie es F. O. Rice und Herzfeld[1]) für den thermischen Zerfall angegeben haben und das durch Versuche von Allen und Sickman[2]) hinreichend bestätigt werden konnte. Es lautet:

Primärakt	1.	$CH_3CHO + h\nu$	$\rightarrow CH_3 + CHO$	
Folgereaktionen	2.	CHO	$\rightarrow CO + H$	
	3.	$H + CH_3CHO$	$\rightarrow H_2 + COCOCH_3$	$k_3 = k^{**}$
	4.	CH_3CO	$\rightarrow CO + CH_3$	
	5.	$CH_3 + CH_3CHO$	$\rightarrow CH_4 + COCH_3$	
	6.	$CH_3 + CH_3 + M$	$\rightarrow C_2H_6 + M$	k_6

Im Fall, dass die Zersetzung in Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wird, kommt die Reaktion dazu

$$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H \qquad k^*$$

und wir erhalten aus obigen Reaktionsgleichungen für die stationäre Wasserstoffatomkonzentration

$$[H] = \frac{I_{\text{abs}}}{k^{**}[CH_3CHO]} + \frac{k^*}{k^{**}}\sqrt{\frac{2I_{\text{abs}}}{k_6 \cdot [M]}}\,\frac{[H_2]}{[CH_3CHO]}\,. \qquad (2)$$

und $0{\cdot}9 - (0{\cdot}3 - x)$ die Quantenausbeute φ' der Kettenreaktion bei 83° C sein. 2·9% H_2 im Gesamtgas sind

$$2{\cdot}9\,\frac{0{\cdot}9}{0{\cdot}9 - (0{\cdot}3 - x)}\ \text{cm}^3$$

im Gasteil, der vom Kettenzerfall herrührt. Aus den Gleichungen (1) bis (3) im obigen Schema S. 280 ist ersichtlich, dass für jedes absorbierte Quant 1 H_2 gebildet und 2 Ketten gestartet werden. Für jedes zersetzte Aldehyd (primär oder Kette) tritt 1 CO auf (CO muss daher auch zu 50% im Gas vorhanden sein). Sobald Ketten ablaufen, gibt das Verhältnis CO/H_2 die Zahl z der Kettenglieder. Die Quantenausbeute φ' für die Kette bezogen auf Aldehyd muss z sein, wenn jedes absorbierte Quant einen Zerfall in Radikale hervorruft. Ist φ', wie Leermakers fand, kleiner, so wird der Teil des Lichtes x, der für den Radikalzerfall wirksam ist, durch $x = \varphi'/z$ gegeben sein. Die Werte eingesetzt erhalten wir

$$x = \frac{\varphi'}{z} = \frac{0{\cdot}9 - (0{\cdot}3 - x)}{\dfrac{50\,(0{\cdot}6 + x)}{2{\cdot}9 \cdot 0{\cdot}9}} = \frac{2{\cdot}9 \cdot 0{\cdot}9}{50} = 0{\cdot}052,$$

da

$$z = \frac{CO}{H_2} = \frac{50}{\dfrac{2{\cdot}9 \cdot 0{\cdot}9}{0{\cdot}9 - (0{\cdot}3 - x)}} = \frac{50\,(0{\cdot}6 + x)}{2{\cdot}9 \cdot 0{\cdot}9}.$$

[1]) Rice, F. O. und Herzfeld, loc. cit. [2]) Allen und Sickmann, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2031.

Das erste Glied der rechten Seite dieser Gleichung gibt den Teil der H-Atomkonzentration, der vom Zerfall des CHO-Radikals herrührt, das zweite Glied gibt die H-Atomkonzentration, die auftritt, sobald die Reaktion $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ abläuft. Man hat nach dieser Gleichung bzw. diesem Reaktionsschema, also bei tiefer Temperatur, bei welcher noch keine H-Atome aus CH_3-Radikalen gebildet werden, eine bestimmte H-Atomkonzentration zu erwarten, die dem Zerfall des CHO-Radikals zuzuschreiben ist und die mit steigender Temperatur mit $1/k^{**}$ abfällt. Sobald die CH_3-Radikale mit Wasserstoff zu H-Atomen und Methan abreagieren, wird eine zusätzliche H-Atomkonzentration auftreten. Ist diese Reaktion sehr gehemmt, hat also k^* eine hohe Aktivierungsenergie, so wird dies erst bei hohen Temperaturen geschehen. Dafür wird aber die H-Atomkonzentration mit der Temperatur rasch anwachsen. In diesem Fall werden die beiden Glieder der Gleichung (2) sehr leicht getrennt ermittelt und daraus die Konstante k^{**} und das Verhältnis k^*/k^{**} erhalten werden können, da in der experimentellen Kurve, die die Abhängigkeit der H-Atomkonzentration von der Temperatur gibt, ein deutliches Minimum auftreten wird. Hat hingegen k^* eine kleine Aktivierungsenergie, so kann dieses Minimum unter Umständen flach und undeutlich sein. Werden die Messungen aber über ein weites Temperaturgebiet erstreckt, so muss sich trotzdem das zweite Glied experimentell eindeutig festlegen lassen, da ja der Anteil vom ersten Glied immer mit steigender Temperatur abnimmt. Schliesslich besteht die Möglichkeit, dass dieser Anteil überhaupt nicht messbar wird. Er ist nämlich nur messbar, wenn die Reaktion 3 im obigen Schema langsam gegen die Austauschreaktion

$$H + H_{2\,\text{para}} \rightarrow H_{2\,\text{ortho}} + H$$

verläuft. Ist dies nicht der Fall, so bleibt die H-Atomkonzentration immer unter der Empfindlichkeitsgrenze der Parawasserstoffumwandlung, und man erhält allein die Abhängigkeit der H-Atomkonzentration des zweiten Gliedes, also nur das Verhältnis k^*/k^{**} von der Temperatur. Für die Aktivierungsenergie von k^{**} (Reaktion 3) kann man dann nur aus dem Nichtauftreten der Parawasserstoffumwandlung eine obere Grenze angeben.

Die folgenden Versuche haben gezeigt, dass die zuletzt skizzierte Möglichkeit zutrifft. Dadurch wurde die Bestimmung des Verhältnisses k^*/k^{**} und die Angabe der oberen Grenzen der Grössen k^* und k^{**} selbst möglich.

Versuchsanordnung.

Fig. 1 zeigt den wesentlichen Teil der Versuchsanordnung. Die Zersetzung wurde in einer Zelle aus Quarz mit schwach eingezogenem Fenster vorgenommen. Das Volumen der Zelle betrug 118 cm³. Als Lichtquelle diente eine grosse Quarzquecksilberlampe von Heraeus, die bei 160 Volt Klemmenspannung mit 2·5 A brannte. Das Licht fiel in schwach konvergentem Bündel durch die Zelle. Zwischen Linse und Zelle war eine Blende angeordnet, die gleichzeitig zur Aufnahme der Filter diente. Als Filter wurden Uviolgläser von 1 mm Dicke von Schott u. Gen., Jena, verwendet, die folgende Durchlässigkeit zeigten (Wellenlängen in $m\mu$). BG_1 0·98 für $\lambda = 366$, 0·93 für $\lambda = 334$, 0·68 für $\lambda = 312$, 0·44 für $\lambda = 302$ und 0·0 für $\lambda = 281$. BG_3 0·95 für $\lambda = 366$, 0·90 für $\lambda = 334$, 0·74 für $\lambda = 312$, 0·59 für $\lambda = 302$, 0·11 für $\lambda = 281$, 0·00 für $\lambda = 265$. Die meisten Versuche wurden mit dem Filter BG_1

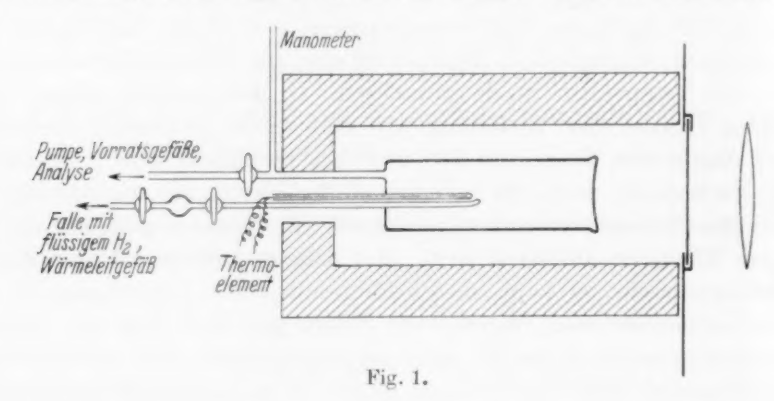


Fig. 1.

durchgeführt, da dieses bei gleicher Durchlässigkeit für die Quecksilberlinien 313 $m\mu$ die kürzeren Wellenlängen besser absorbiert. Auf die Ausfilterung der längeren Wellen wurde kein Wert gelegt, weil die Absorption des Aldehyds schon bei 334 $m\mu$ vernachlässigbar klein ist. Für die Reaktion waren also die Quecksilberlinien bei 313 und 302 $m\mu$ wirksam. Die absorbierte Lichtenergie I_{abs} wurde durch Blindversuche bei Zimmertemperatur ermittelt. War das Filter BG_1 vorgeschaltet, so wurden bei vollständiger Absorption der wirksamen Strahlung in 10 Minuten 0·0292 cm³ $CH_4 + CO$ Gas unter Normalbedingungen gebildet. Unter Annahme einer durchschnittlichen Quantenausbeute $\varphi = 0·3$[1]), wie sie LEIGHTON und BLACET für Drucke zwischen 100 und 200 mm Quecksilber bei den Wellenlängen 313 und 302 $m\mu$ finden, ergibt sich die Zahl der wirksamen Quanten, die pro Kubikzentimeter und Sekunde eingestrahlt werden, zu $1·87 \cdot 10^{13}$ bzw. die Zahl der mol-quant/cm³ sec zu $3·09 \cdot 10^{-11}$. Bei Verwendung des Filters BG_3 erhöhten sich diese Werte um den Faktor 1·9.

Der Acetaldehyd war durch Fraktionierung im Hochvakuum gereinigt worden. Der verwendete Wasserstoff bestand praktisch (99·7%) aus Parawasserstoff.

[1]) LEIGHTON und BLACET, loc. cit.

Die Temperatur des Ofens, der das Reaktionsgefäss umgab, konnte mit einem *Pt-PtRhe*-Thermoelement auf $^1/_2$ Grad genau gemessen werden. Die übrige Anordnung war die gleiche wie in I, ebenso die Durchführung der Versuche.

Acetaldehyd wurde zusammen mit Parawasserstoff bei verschiedenen Temperaturen und Drucken belichtet. Die gesamte Versuchs- (Belichtungs)dauer wurde so kurz gewählt, dass der Umsatz an Acetaldehyd, hervorgerufen durch die Kettenphotolyse, 10% der Gesamtmenge des Acetaldehyds nicht überstieg.

Nach bestimmten Belichtungszeiten wurden Proben aus dem Reaktionsgefäss mit Hilfe von zwei Hähnen gezogen, das Gas zur Trennung des Wasserstoffes von Acetaldehyd und der Zerfallsprodukte durch ein Rohr, das in flüssigen Wasserstoff tauchte, geleitet und der Parawasserstoffgehalt des Wasserstoffes durch Messung der Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Da die Messung nach der Mikromethode von A. Farkas[1]) durchgeführt wurde, bei der ein Druck von 0·05 mm *Hg* im Messgefäss genügt, konnten während eines Versuches mehrere Proben gezogen werden, ohne dadurch die Reaktionsverhältnisse zu ändern. Als Wärmeleitfähigkeitsdraht gelangte ein mit Quarz überzogener Platindraht zur Verwendung mit einer Platinseele von 7 μ, 4 cm Länge und etwa 65 Ohm Widerstand bei Zimmertemperatur. Die durch die verschiedene Wärmeleitfähigkeit der beiden Wasserstoffmodifikationen bewirkte Widerstandsdifferenz des Drahtes bei Zimmertemperatur betrug 2 Ohm. Die Genauigkeit der elektrischen Messanordnung beträgt 0·2% in bezug auf die Parawasserstoffkonzentration. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist jedoch auf Grund verschiedener Störungen (Temperatur, Akkomodation usw.) geringer. Sie konnte durch wiederholtes Ausmessen der Proben auf 1% festgelegt werden.

Versuchsergebnisse.

Aus den Werten der pH_2-Umwandlung, die die Proben eines Versuches lieferten, wurde die Halbwertszeit der Umwandlung für diesen Versuch ermittelt und daraus die stationäre H-Atomkonzentration berechnet. Die Halbwertszeit der pH_2-Umwandlung hängt mit der H-Atomkonzentration durch die Formel zusammen:

$$\ln 2 = k_p [H] \cdot t_{1/2},$$

worin $t_{1/2}$ die Halbwertszeit in Sekunden, $[H]$ die H-Atomkonzentration in Mol/Liter und die Konstante k_p den Wert hat[2])

$$k_p = 8 \cdot 10^8 \sqrt{T}\, e^{-5500/RT} \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}. \qquad (3)$$

Weiter ist noch für die Auswertung der Versuchsergebnisse die Kenntnis des Verhältnisses der absorbierten Lichtmenge für verschiedene Aldehyddrucke und bei verschiedenen Temperaturen nötig. Es wurde auf folgende Weise durch Blindversuche ermittelt. Der temperaturabhängige Teil der Photozersetzung von Acetaldehyd wird nach den Ergebnissen Leermakers durch das zweite Glied der

[1]) Farkas, A., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 344. [2]) Siehe dazu Farkas, A., Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy-Hydrogen. Cambridge 1935. S. 66.

rechten Seite von (1), also durch den empirisch gefundenen Ausdruck gegeben[1])

$$-d(CH_3CHO)/dt = k\sqrt{I_{abs}} \cdot [CH_3CHO].$$

Solange die zersetzte Menge klein gegen die Gesamtmenge ist, wird die pro Sekunde und Kubikzentimeter absorbierte Lichtmenge als konstant angesehen werden können und die Geschwindigkeit der Reaktion wird nach erster Ordnung verlaufen. Misst man die Geschwindigkeit nur über kleine Zersetzungsgrade, so kann man also daraus eine scheinbare Halbwertszeit berechnen, die durch die Formel

$$(t_{1/2}) = \ln 2 / k\sqrt{I_{abs}}$$

gegeben ist (Halbwertszeit für erste Ordnung). Diese scheinbare Halbwertszeit ist also verkehrt proportional der Wurzel aus der absorbierten Lichtenergie. Bestimmt man für zwei verschiedene Drucke diese scheinbaren Halbwertszeiten, so gibt das Verhältnis dieser Zeiten auch das Verhältnis von $\sqrt{I_{abs}}$ für die beiden Drucke.

Tabelle 1. Blindversuche (ohne Parawasserstoff) zur Ermittlung der Intensitätsverhältnisse.

Druck in mm Hg	$(t_{1/2})$ in Min.		I_{abs} %		I_{abs} %	
10	27·8		8		10	
		1·661		1·661		1·65
30	16·7		22		27	
		1·23		1·24		1·20
50	13·6		34		41	
		1·295		1·29		1·26
100	10·5		56·4		65·3	
		1·22		1·20		1·16
200	8·6		80·9		88	

Die Tabelle 1 gibt in der Spalte 2 die auf diesem Weg experimentell bestimmten Halbwertszeiten in Minuten für verschiedene Drucke (Spalte 1) bei der Temperatur von 690° abs. — Bei 620° wurde für die entsprechenden Drucke das gleiche Verhältnis der Halbwertszeiten gefunden. — Die Spalte 3 der Tabelle gibt das Verhältnis der Halbwertszeiten je zweier aufeinanderfolgender Werte und damit auch das Verhältnis der Wurzeln aus den absorbierten Lichtenergien. Weiter kann man aus dem letzten Verhältnis die absorbierte Lichtenergie selbst durch Probieren ermitteln. Nur dann, wenn die Grösse von I_{abs} richtig angesetzt wird, wird das Verhältnis der Wurzeln dieser Grössen die Zahlen der Spalte 3 ergeben. Dazu sind in der

[1]) Leermakers, siehe Formel (1), S. 278.

Spalte 4 und 6 Werte von I_{abs} angegeben, von denen der erste (bei 10 mm) zunächst beliebig angenommen wurde, während sich die darunter stehenden aus diesem (mittels des BEERschen Gesetzes) ergeben. Wie man sieht, führen die in Spalte 4 angegebenen I_{abs}-Werte zu Verhältnissen der Wurzeln, die entsprechend obiger Forderung gut mit den Zahlen der Spalte 3 übereinstimmen. Die nur wenig verschiedenen Werte der Spalte 6 liefern deutlich andere Verhältniszahlen (Spalte 7) und zeigen damit gleichzeitig auch, wie genau die Bestimmung der absorbierten Lichtenergie auf diesem Wege durchgeführt werden konnte. Man entnimmt aus der Tabelle, dass bei der Temperatur von 690° bei einem Druck von 10 mm 8 %, bei 30 mm 22 % Licht absorbiert werden. Bei diesen Drucken ist also eine homogene Lichtverteilung im Reaktionsgefäss noch gut erfüllt. Anders liegen die Verhältnisse für Drucke von 100 mm und darüber, bei denen über 60 % absorbiert werden.

Tabelle 2. Stationäre H-Atomkonzentrationen bei der photochemischen Zersetzung von Acetaldehyd in Parawasserstoffatmosphäre.

Nr.	T	Druck in mm Hg		$t_{1/2}$ in Min.	log [H] Mol/Liter	log [H] Mol/Liter umgerechnet	Filter
		CH_3CHO	pH_2				
21	293	25	301·5	*)	< −11·5	—	BG_1
22	477	43	431	620	−12·44	−12·31	BG_1
24	503	46	379·5	(650**))	(−12·60)	(−12·43)	BG_1
37	544	25·5	495·5	150	−12·171	−12·220	BG_1
53	564	22	444	110	−12·122	−12·236	BG_1
27	577	19·5	391·5	97	−12·124	−12·216	BG_1
12	621	32	412	44	−11·940	−12·036	BG_3
11	624	10	441	37	−11·873	−12·237	BG_3
61	625	9·5	356	47	−11·982	−12·186	BG_1
60	627	25·5	368	51	−12·028	−12·028	BG_1
38	645	29·5	298	77	−12·265	−12·180	BG_1
39	648	30·5	593·5	50	−12·089	−12·142	BG_1
40	653	30·5	601	24	−11·785	−12·000	BG_3
6	690·5	32·5	440	29·5	−11·985	−12·083	BG_3
7	690·5	31	428	28	−11·962		BG_3
8	690·5	10·5	454	23	−11·877	−12·251	BG_3
26	562	51·5	368·5	127	−12·304	(−12·104)	BG_1
66	685	117	420	40	−12·102	(−11·720)	BG_1

*) Innerhalb 40 Minuten Umsatz kleiner als 1%.

**) Nachweisbarkeitsgrenze.

Die Tabelle 2 enthält die eigentlichen Versuchsergebnisse. In der ersten Spalte ist die laufende Protokollnummer angegeben. In der zweiten Spalte steht die Versuchstemperatur in absoluten Graden.

Die dritte und die vierte Spalte gibt den Druck in mm Hg für die Versuchstemperatur. Es wurden zwei Gruppen von Versuchen mit einem Verhältnis von Aldehyd zu Wasserstoff um 1:45 bzw. 1:15 und versuchsweise noch eine Gruppe mit dem Verhältnis um 1:5 durchgeführt, obwohl die hohe Aldehydkonzentration, die dabei angewendet werden musste, keine guten Resultate erwarten liess. Der Wasserstoffdruck musste nämlich in allen Fällen hoch gehalten werden — er konnte daher auch nur im Verhältnis 1:2 variiert werden —, da sich sonst der Wandeinfluss zu störend bemerkbar gemacht hätte. Die fünfte Spalte der Tabelle enthält die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Parawasserstoffumwandlung in Minuten, die sechste Spalte die daraus nach obiger Formel (3) berechnete H-Atomkonzentration in Mol/Liter.

Diese Werte lassen sich gut durch folgenden empirischen Ausdruck darstellen:

$$[H] = k' \sqrt{I_{\text{abs}}} \, \frac{\sqrt{[H_2]}}{[CH_3CHO]}. \tag{4}$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes wurden die H-Atomkonzentrationen der Versuche auf einen Versuch umgerechnet. Aus äusseren Gründen wurde als Normalversuch ein solcher von 450 mm Wasserstoff und 30 mm Acetaldehyd (Drucke bei 690° K gemessen) angesetzt. Die darauf korrigierten Werte finden sich in der Spalte 7 der Tabelle.

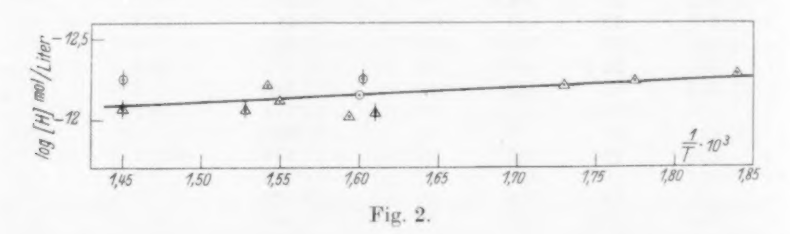


Fig. 2.

In der Fig. 2 sind diese H-Atomkonzentrationen graphisch dargestellt. Es ist ihr Logarithmus gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Die Werte für ein Verhältnis von Aldehyd zu Wasserstoff um 1:45 sind als Kreise, die für ein Verhältnis von 1:15 als Dreiecke eingetragen. Der Wert bei 477° K ($1/T \cdot 10^3 = 2{\cdot}095$) ist nicht mehr eingetragen. Er liegt auf der eingezeichneten Geraden. Ein Strich durch die Zeichen bedeutet, dass die Versuche unter Verwendung des Filters BG_3 gemacht und mit dem Faktor $\sqrt{1{\cdot}9}$, der, wie oben angegeben, aus Blindversuchen bei Zimmertemperatur ermittelt wurde, auf die BG_1-Versuche umgerechnet worden sind. Die

Werte der Versuche mit hohem Aldehyddruck, von denen zur Illustration zwei in der Tabelle angegeben sind (die zwei letzten Versuche), fielen, wie zu erwarten, aus der Reihe und zeigten durchwegs etwas zu hohe H-Atomkonzentrationen[1]). Sie sind nicht eingetragen.

Aus der Neigung der Geraden, die durch die Versuchspunkte gelegt werden kann, ergibt sich für k' von Formel (4) als Aktivierungsenergie q'

$$q' = 1870 \pm 900 \text{ cal.}$$

Zur Auswertung dieser Grösse greifen wir auf Formel (2)

$$[H] = \frac{I_{abs}}{k^{**}[CH_3CHO]} + \frac{k^*}{k^{**}}\sqrt{\frac{2 I_{abs}}{k_6 [M]}}\,\frac{[H_2]}{[CH_3CHO]}$$

zurück. Man sieht durch Vergleich mit dem empirischen Ausdruck (4), dass tatsächlich durch die Versuche das zweite Glied der rechten Seite der Formel, welches das Verhältnis k^*/k^{**} enthält, erfasst wurde, während das erste Glied nicht bemerkbar ist[2]).

Weiterhin sieht man durch Vergleich mit dem empirischen Ausdruck (4), dass

$$k' = \frac{k^*}{k^{**}}\frac{1}{\sqrt{k_6}}$$

zu setzen ist. Die Aktivierungswärme, die für k' gefunden wurde, ist also die Differenz der Aktivierungsenergie von k^* und k^{**}, und damit haben wir die eine Grösse gewonnen, die das Verhältnis k^*/k^{**} bestimmt. Die Konstante k_6, die die Geschwindigkeit der Dreierstossreaktion $2\,CH_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M$ darstellt, zeigt für höhere Temperaturen eine Temperaturabhängigkeit proportional $\sqrt{T}$ (siehe weiter unten), die, da die Konstante selbst noch unter der Wurzel steht, zu vernachlässigen ist.

Man kann nun allgemein eine bimolekulare Geschwindigkeitskonstante in der Form

$$k = f \cdot a \sqrt{T}\, e^{-q/RT}$$

darstellen, wobei f ein temperaturunabhängiger sterischer Faktor, der von Fall zu Fall verschieden sein wird, a der temperaturunabhängige

[1]) Die Inhomogenität der Lichtverteilung im Reaktionsgefäss bewirkt, dass in einem Teil des Reaktionsgefässes der Umsatz rascher vor sich geht, wodurch die Aldehydmenge herabgesetzt und die H-Atomkonzentration vergrössert wird.
[2]) Bei den kleinen Aldehydkonzentrationen der Versuche von Tabelle 2 kann ja die Gesamtkonzentration der Parawasserstoffkonzentration gleichgesetzt werden $[H] = [M]$. Daher war auch experimentell ein Unterschied zwischen beiden Grössen nicht feststellbar.

Teil der Stosszahl und q die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie ist.

Ausser in der Aktivierungsenergie können sich also die Konstanten k^* und k^{**} auch noch in ihren **sterischen Faktoren** unterscheiden. Das Verhältnis dieser Grössen gewinnen wir, wenn wir folgenden Ausdruck zahlenmässig auswerten [Gleichung (2) ohne erstes Glied der rechten Seite]

$$[H] = \frac{f^*}{f^{**}} 10^{-1870/2{\cdot}3\,RT} \frac{1}{\sqrt{k_6 [M]}} \sqrt{2 I_{\text{abs}}} \frac{[H_2]}{[CH_3CHO]},$$

worin das Verhältnis k^*/k^{**} durch das Verhältnis ihrer sterischen Faktoren f^* und f^{**} und durch die experimentell bestimmte Differenz der Aktivierungsenergien ausgedrückt ist. Legen wir der Berechnung einen Versuch bei 690° K mit einem Verhältnis von $H_2/CH_3CHO = 450/30 = 15$ zugrunde, so erhalten wir mit $\log [H] = -15{\cdot}1$ Mol/cm³, mit $I_{\text{abs}} = 6{\cdot}3 \cdot 10^{-13}$ Molquant/cm³ sec und mit einem Wert von k_6, der gaskinetisch ohne besondere Voraussetzung ermittelt wurde[1]), $k_6 = 20 \cdot 10^{+15}$ Mol⁻² cm⁶ sec⁻¹ (bei 273° K), für

$$f^*/f^{**} = 1/4000.$$

Dieser Wert wurde unter der Annahme gewonnen, dass sich die Radikalreaktionen durchwegs im Gasraum abspielen. Zieht man den Einfluss der Wand in Betracht, so ergeben sich noch folgende zusätzliche Gesichtspunkte. Die Wand begünstigt die Vereinigung von

[1]) Die Konstante k_6 wurde aus dem Ausdruck

$$k_{12} = 4\pi RT N_L^2 d_1^2 d_{12}^2 \left(\frac{2M_1 + M_2}{M_1^2 \cdot M_2}\right)^{1/2} \tau,$$

den die kinetische Gastheorie liefert, berechnet (TOLMAN, Stat. Mech. New York. S. 25, 246. Als Zusammenfassung siehe STEINER, W., Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 249). Darin bedeutet: N_L die LOSCHMIDTsche Zahl, d_1 den Durchmesser von CH_3, der zu $3{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ cm angesetzt wurde, d_{12} den Stossdurchmesser des Dreierstosskomplexes, für den gesetzt wurde

$$d_{12} = {}^1/_2 (d_{C_2H_6} + d_{H_2}) = {}^1/_2 (3{\cdot}7 + 2{\cdot}5) = 3{\cdot}1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

(Aldehyd bzw. die Reaktionsprodukte als Stosspartner wurden nicht berücksichtigt). M_1 ist das Molekulargewicht von CH_3, M_2 das von H_2. Die Lebensdauer des Quasimoleküls wurde nach TOLMAN zu $8 \cdot 10^{-13}$ angesetzt. Nach obiger Formel wächst die Konstante mit $\sqrt{T}$. (τ ist proportional $1/\sqrt{T}$). Aus einer Arbeit von EYRING, GERSHINOWITZ und SUN (J. chem. Physics **3** (1935) 786), in der die Rekombination von H-Atomen im Dreierstoss quantitativ behandelt wird, ergibt sich für hohe Temperaturen ($kT > h\nu$) auch eine Abhängigkeit mit $\sqrt{T}$, für niedere Temperaturen aber ein stärkerer Anstieg der Konstante mit der Temperatur. In unserer Berechnung haben wir daher die Konstante proportional T gesetzt.

H-Atomen und CH_3-Radikalen zu Molekülen. Die H-Atome werden dadurch der Weiterreaktion mit Aldehyd entzogen, und die stationäre H-Atomkonzentration wird dadurch wieder kleiner gefunden, als sie auf Grund der Bildungsreaktion $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ sein müsste. Die CH_3-Radikale rekombinieren durch den Einfluss der Wand rascher, als sie dies im Gasraum im Dreierstoss allein tun würden. Beide Effekte wirken in dem (gleichen) Sinne, dass der berechnete Wert für f^*/f^{**} von $1/4000$ eine untere Grenze darstellt.

Der maximale Fehler, der durch Diffusion der H-Atome an die Wand entsteht, kann nach dem kleinen systematischen Gang, den die beschriebenen Versuche bei verschiedenem Aldehyddruck bzw. verschiedener Intensität zeigen (siehe dazu Fig. 2), den Faktor 2 ausmachen. Auch die begünstigte Vereinigung der CH_3-Radikale durch die Wand lässt sich abschätzen. Würden alle CH_3-Radikale an der Wand rekombinieren, so ergäbe sich schätzungsweise ein Wert für f^*/f^{**} von $\sim 1/250$. Das ist nun sicher nicht der Fall, da die Versuche sich eindeutig besser mit einer Wurzelabhängigkeit von H_2 (empirische Formel 4) als proportional H_2 darstellen lassen, wie es die reine Wandrekombination der CH_3-Radikale erwarten liesse. Die Grössenordnung von f^*/f^{**} kann also auch dadurch nicht geändert werden. Alles zusammen genommen erscheint uns ein Wert für f^*/f^{**} von $1/1000$ am wahrscheinlichsten.

Für das Verhältnis k^*/k^{**}[1]) ergibt sich dann

$$k^*/k^{**} = 1/1000 \cdot e^{-(1870 \pm 900)/RT}.$$

[1]) Der Vollständigkeit halber sei noch bemerkt, dass auch die Auswertung der Versuchsergebnisse nach dem Schema von LEERMAKERS, wonach jedes absorbierte Quant eine Zerlegung in CH_3 und CHO bewirkt und das CHO-Radikal stabil ist, für k^*/k^{**} praktisch denselben Wert ergibt. Die H-Atomkonzentration wird danach durch den Ausdruck gegeben

$$[H] = \frac{k^*}{k^{**}} \sqrt{\frac{I_{\text{abs}}}{k_6} \frac{[H_2]}{[CH_3CHO]}},$$

worin k_6 nun die Konstante der Reaktion $CH_3 + CHO \rightarrow CH_4 + CO$ ist. Da diese eine Aktivierungsenergie und damit eine Temperaturabhängigkeit haben wird, die zu berücksichtigen ist, wird die Differenz der Aktivierungsenergie von k^* und k^{**} noch kleiner, eventuell sogar negativ (k^* kleinere Aktivierungsenergie als k^{**}), dafür aber das Verhältnis der sterischen Faktoren grösser. Mit einer Aktivierungsenergie für k_6 von 8 kcal wird die Differenz -2 kcal und das Verhältnis der sterischen Faktoren $1/4000$. Zusammengezogen ergibt also dieses Wertepaar das Gleiche wie obiges. Da sich andere halbwegs widerspruchsfreie Schemata nicht aufstellen lassen, so ist das Verhältnis k^*/k^{**} wohl sicher festgelegt.

Wird das Verhältnis der sterischen Faktoren von 1/1000 in die Aktivierungsenergie einbezogen, so erhält man für die Temperatur des thermischen Zerfalls von Acetaldehyd ($T = 800^\circ$ K) eine scheinbare Differenz der Aktivierungsenergie von k^* und k^{**} von 13000 cal[1]). Dieser Wert ist wohl grösser als der von uns in I für diese Differenz angenommene, aber noch um rund 7000 cal kleiner als er sein müsste, wenn der thermische Zerfall von Acetaldehyd in seiner Gänze durch Radikale bestritten würde[2]).

Im folgenden soll nun noch versucht werden, die Grösse von k^* und k^{**} selbst überschlagsmässig zu berechnen. Eine solche Berechnung ist möglich, da man mit Hilfe der H-Atomkonzentration des ersten Versuches (21) der Tabelle 2 eine obere Grenze für k^{**} allein ermitteln kann. Wir verwenden dazu das erste Glied der Formel (2):

$$[H] = I_{\text{abs}}/k^{**}[CH_3CHO].$$

Mit $\log [H] \leq -11{\cdot}5$ Mol/Liter, $[CH_3CHO] = 0{\cdot}00137$ Mol/Liter, $I_{\text{abs}} = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$ Molquant/Liter sec folgt für k^{**} bei Zimmertemperatur $k^{**} \geq 10^{5{\cdot}2}$ Liter $\text{Mol}^{-1}\,\text{sec}^{-1}$ und daraus für die Aktivierungsenergie, wenn der sterische Faktor Eins gesetzt und die Stosszahl gaskinetisch berechnet wird ($a = 2{\cdot}2 \cdot 10^{10}$),

$$q^{**} \leq 8550 \text{ cal}.$$

Für k^* folgte daraus eine Aktivierungsenergie von $\sim$ 10000 cal.

Die Reaktion

$$H + CH_3CHO \to H_2 + CH_3CO \quad . \; . \; . \quad k^{**}$$

hat nun aber sicher auch einen sterischen Faktor. Mit $f \sim 1/10$ erhalten wir $q^{**} \leq 7200$ cal und für die Reaktion

$$\boldsymbol{CH_3 + H_2 \to CH_4 + H}$$

einen sterischen Faktor in der Grössenordnung von 1/10000 und als obere Grenze eine Aktivierungsenergie von 9000 cal.

Diskussion.

Die Übertragung des Wertes k^*/k^{**} auf den thermischen Zerfall und die Diskussion der anderen untersuchten Zerfallsprozesse auf Grund des Absolutwertes von k^* soll in der folgenden Arbeit geschehen, in der noch Versuche mit Dimethyläther und Propan beschrieben wer-

[1]) Mit dem Extremwert für f^*/f^{**} von 1/4000 würde man 15000 cal erhalten.
[2]) Siehe die folgende Arbeit.

den. Hier soll nun der Wert für k^* der Reaktion $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ mit den Ergebnissen bzw. experimentellen Anhaltspunkten der Literatur verglichen werden. Der gefundene obere Grenzwert der Aktivierungsenergie von 9000 cal ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von v. HARTL und POLANYI[1]), die aus der Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffverbrauches bei der Umsetzung von Methylbromid mit Natriumatomen eine Aktivierungsenergie von 8000 cal schätzen. Der relativ grosse sterische Faktor, der mit steigender Temperatur immer mehr ins Gewicht fällt, erklärt nun, warum in anderen Fällen die Reaktion $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ eine wesentlich grössere Reaktionsträgheit gezeigt hat. Hier sind vor allem die Arbeiten von PANETH und seinen Mitarbeitern über freies Methyl zu erwähnen[2]). Die CH_3-Radikale werden durch Zersetzung von Bleitetramethyl in einer kurzen ungefähr 900° C heissen Zone hergestellt, und die Darstellung gelingt auch, wenn man als Trägergas wenige Millimeter Wasserstoff verwendet. Der gefundene sterische Faktor macht dies verständlich. Darüber hinaus lässt sich aber auch noch aus der letzten Arbeit von PANETH, HOFEDITZ und WUNSCH über die Lebensdauer des CH_3-Radikals eine Stossausbeute für die Reaktion $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ abschätzen, die mit der nach unseren Werten zu erwartenden übereinstimmt. Bei Verwendung von Helium als Trägergas haben die durch Zerfall von Bleitetramethyl entstandenen CH_3-Radikale eine um so längere Lebensdauer, je höher die Temperatur ist. Die Erklärung dafür ist, dass der Reflexionskoeffizient von 1/1000 bei Zimmertemperatur mit steigender Temperatur weiter abnimmt. Mit Wasserstoff als Trägergas ergibt sich zunächst auch ein Anstieg der Lebensdauer mit der Temperatur. Im Gegensatz zu Helium hat die Lebensdauer hier jedoch um 350° C ein Maximum und fällt oberhalb dieser Temperatur ab, während im Endgas gleichzeitig neben Äthan in steigender Menge Methan auftritt. Das bedeutet, das hier die Reaktion der CH_3-Radikale mit Wasserstoff erfolgreich mit der Wandrekombination zu konkurrieren beginnt. Die Lebensdauer des CH_3-Radikals ist an dieser Stelle zu ungefähr 0·01 sec bestimmt worden. Bei einem Wasserstoffdruck von rund 2 mm ergibt sich daraus eine Erfolgsausbeute für die Reaktion $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ mit jedem $2 \cdot 10^5$. Stoss, und das führt zu einer Aktivierungsenergie von 15000 cal. Die oben für k^* angegebenen

[1]) v. HARTL und POLANYI, loc. cit. [2]) PANETH und HOFEDITZ, loc. cit. PANETH, HOFEDITZ und WUNSCH, J. chem. Soc. London **1935**, 372.

Werte in eine scheinbare Aktivierungsenergie zusammengefasst, ergeben für diese Temperatur als obere Grenze 20000 cal.

Ferner sollen noch Versuche von W. West erwähnt werden[1], die bei anderer Ausdeutung, als sie der Autor selbst gibt, auf Grund einer Stossausbeute von minimal 10^{-11}, wie sie sich aus k^* bei Zimmertemperatur ergibt, zwanglos erklärt werden können[2]. West hat gefunden, dass bei einer 2stündigen Belichtung von 170 mm Methyljodid und etwa 600 mm Parawasserstoff bei Zimmertemperatur letzterer sich um etwa 20% umwandelt. Auf Grund der Wignerschen Theorie[3]) der paramagnetischen Umwandlung, die an zahlreichen verschiedenartigen Substanzen bestätigt werden konnte[4], kann man aus der Umwandlungsgeschwindigkeit die Konzentration des paramagnetischen Stosspartners im Rahmen einer Grössenordnung ohne weiteres bestimmen. Nimmt man für das CH_3-Radikal ein magnetisches Moment von der Grösse eines Bohrschen Magnetons an, entsprechend dem einen unabgesättigten Valenzelektron des Kohlenstoffes, und rechnet man weiterhin mit einem Stossabstand von CH_3 und para-H_2 von 2·5 Å, so ist, um die von West beobachtete Umwandlung zu erklären, eine stationäre Radikalkonzentration von **4 mm** erforderlich. Dieser Wert ist unter allen Umständen viel zu hoch. In 2 Stunden wurden auch nur 0·8 mm CH_3J zersetzt. Ist die beobachtete Umwandlung reell, muss sie sich anders erklären lassen.

Die naheliegendste Deutung des Effektes besteht darin, dass die CH_3-Radikale nicht auf Grund ihres magnetischen Momentes den Parawasserstoff umwandeln, sondern dass sie nach der Reaktion $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ H-Atome bilden, die die Umwandlung des Parawasserstoffes bewirken. Dafür spricht auch die Tatsache, dass West eine der zersetzten CH_3J-Menge entsprechende CH_4-Menge im Endgas findet. Zwar sind auch die zersetzten Mengen nicht gross (0·8 mm CH_3J werden zersetzt und 0·9 mm CH_4 gefunden) und die Resultate mögen mit Analysenfehlern behaftet sein, aber sofern man überhaupt einen Erklärungsversuch für die Befunde geben will, scheint der oben angeführte der einzig mögliche zu sein.

[1]) West, W., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) **1931**. [2]) Den Hinweis auf diese Versuche und die folgende Überschlagsrechnung verdanke ich Herrn Dr. habil. Hans Sachsse, Mannheim. [3]) Wigner, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 28. [4]) Sachsse, H., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 429. Dort finden sich die früheren Arbeiten zitiert.

Schliesslich soll noch die Grösse der Bildungswärme von CH_4 aus CH_3 und H angegeben werden, wie sie sich auf Grund der oben bestimmten Werte für die Reaktion $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ und aus dem Wert der Aktivierungsenergie für die inverse Reaktion ergibt.

GEIB und HARTECK[1]) schliessen daraus, dass sie bei 183° C noch keinen Umsatz zwischen atomarem Wasserstoff und Methan erhalten, dass die Reaktion $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$ mindestens eine Aktivierungsenergie von 17 kcal bei einem sterischen Faktor Eins besitzt. Da aber diese Reaktion den gleichen sterischen Faktor von 1/10000 haben muss wie die inverse, folgt für ihre wahre Aktivierungsenergie ein Wert von mindestens 8700 cal. Die Reaktion $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$ hat also kaum eine Wärmetönung. Mit der Wärmetönung 0 ergibt sich als Minimalwert für die Bildungswärme von Methan aus $CH_3 + H$ der Wert der Dissoziationswärme von H_2 von 102·5 kcal[2]).

Umgekehrt hat POLANYI[3]) aus der Tatsache, dass Chloratome rasch mit Methan abreagieren, als obere Grenze für diese Bildungswärme 110 cal angegeben. Damit ist der Wert auf rund 7 kcal festgelegt und tatsächlich bedeutend höher, als der Durchschnittswert für die Bildungsenergie einer aliphatischen $C-H$-Bindung von ~ 92 kcal.

[1]) GEIB und HARTECK, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 1. [2]) BEUTLER, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 315. [3]) v. HARTL und POLANYI, loc. cit.

Über die Grösse der Radikalkonzentrationen beim homogenen thermischen Zerfall organischer Moleküle.

II. Die Radikalkonzentrationen beim Zerfall von Dimethyläther und Propan und die Diskussion des gesamten Versuchsmaterials.

Von

Franz Patat.

(Eingegangen am 26. 2. 36.)

Mit Hilfe der Parawasserstoffmethode von GEIB und HARTECK wird die stationäre H-Atom- bzw. CH_3-Konzentration gemessen, die beim Zerfall von Äther und Propan auftritt. Als Ergänzung zur Bestimmung von k^*/k^{**} für Acetaldehyd der vorangehenden Arbeit wird auch für Äther aus Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen die ungefähre Grösse der Differenz der Aktivierungsenergie von k^* und k^{**} bestimmt und zu -2000 ± 2000 cal gefunden. Auf Grund dieser Werte und des in der vorangehenden Arbeit ermittelten Wertes für k^* wird das gesamte Versuchsmaterial neu dargestellt. Es ergibt sich dabei eindeutig, dass bei allen untersuchten Zerfallsprozessen (C_2H_6, C_3H_8, $HCHO$, CH_3CHO, C_2H_5CHO, CH_3COCH_3, CH_3OCH_3) wohl Radikale auftreten, dass ihre Konzentration aber für einen Gesamtzerfall nach Ketten zu klein ist. Die Schemata von RICE und HERZFELD für den homogenen thermischen Zerfall über Ketten sind danach innerhalb desjenigen Temperaturgebietes, in dem die Zerfallsreaktionen bisher eingehender untersucht wurden, bedeutungslos.

In der vorstehenden Arbeit ist das Verhältnis k^*/k^{**} für den Acetaldehyd experimentell zu $1/1000 \cdot e^{-(1870 \pm 900)/RT}$ bestimmt worden, wobei der Faktor 1/1000 das Verhältnis der sterischen Faktoren, die Grösse 1870 ± 900 die Differenz der Aktivierungsenergien von k^* und k^{**} gibt.

Weiterhin ist es gelungen, den Absolutwert für k^*, also den sterischen Faktor und die Aktivierungsenergie der Reaktion

$$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$$

mit einer Genauigkeit zu ermitteln, die für das vorliegende Problem bei weitem ausreicht. Der sterische Faktor ergab sich zu 1/10000 und die Aktivierungsenergie zu ≤ 9000 cal.

In dieser Arbeit soll der Ausdruck[1])

$$\frac{[H]}{[CH_3]} = \frac{k^*}{k^{**}} \frac{[H_2]}{[\text{org. Subst.}]} \quad (1)$$

[1]) Siehe dazu die Einleitung der vorstehenden Arbeit.

mit Hilfe der Daten der vorstehenden Arbeit für alle bis jetzt untersuchten Substanzen[1]) ausgewertet werden. Vorerst werden noch Versuche über die CH_3-Konzentrationen, die beim thermischen Zerfall von Dimethyläther und Propan auftreten, mitgeteilt.

Diskussion der Literatur.

a) Dimethyläther.

Der thermische Zerfall von Dimethyläther wurde von Hinshelwood und Askey[2]) in einem Temperaturgebiet von 422° bis 552° C und einem Druckgebiet von 28 bis 894 mm Hg untersucht und als homogen befunden. Der Äther zerfällt nach der Bruttogleichung $CH_3OCH_3 = H_2 + CH_4 + CO$ über $CH_3OCH_3 = H_2CO + CH_4$ mit der Geschwindigkeit: $\log k_{\text{exp.}} = 13{\cdot}2 - 58500/2{\cdot}3\,RT$. Rice und Herzfeld deuten diese Befunde durch folgenden Kettenmechanismus[3]):

			$\log k$ (atm^{-1}) sec^{-1}
	1. CH_3OCH_3	$\rightarrow CH_3 + CH_3O$	14—80000/2·3 RT
	2. $CH_3O + CH_3OCH_3$	$\rightarrow CH_3OH + CH_3OCH_2$	
2. oder	3. CH_3O	$\rightarrow HCHO + H$	
	4. $H + CH_3OCH_3$	$\rightarrow H_2 + CH_2OCH_3$	9—10000/2·3 RT
	5. $CH_3 + CH_3OCH_3$	$\rightarrow CH_4 + CH_3OCH_2$	9—15000/2·3 RT
	6. H_3OCH_2C	$\rightarrow H_2CO + CH_3$	14—38000/2·3 RT
	8. $CH_3 + CH_3OCH_2$	$\rightarrow CH_3OC_2H_5$	9— 8000/2·3 RT

Für die stationäre CH_3-Konzentration folgt daraus

$$[CH_3] = \sqrt{k_1 \cdot k_6 / k_5 \cdot k_8} = 10^{-9{\cdot}39} \text{ Mol/Liter bei } 796{\cdot}5^\circ \text{ K}$$

und für die Zerfallsgeschwindigkeit mithin

$$-d[CH_3OCH_3]/dt = k_5[CH_3][CH_3OCH_3] = \sqrt{k_1 \cdot k_5 \cdot k_6 / k_8}\,[CH_3OCH_3],$$

also die erste Ordnung.

$\sqrt{k_1 \cdot k_5 \cdot k_6 / k_8}$ gibt ausgewertet

$$\log k_{\text{theor.}} = 14{\cdot}5 - 62500/2{\cdot}3\,RT.$$

Die Kettenlänge ergibt den beachtenswert hohen Wert von 10^5 Gliedern.

---

[1]) Patat, F. und Sachsse, H., Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 105. Dort weitere Literatur. Diese Arbeit wird im folgenden mit I zitiert werden. [2]) Hinshelwood und Askey, Proc. Roy. Soc. London (A) **115** (1927) 217. [3]) Rice und Herzfeld (J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 284) geben 14 mögliche Reaktionen an. Oben sind nur die angeführt, die schliesslich bei der Berechnung berücksichtigt werden. Bezüglich der Diskussion der Reaktionen und ihrer Geschwindigkeit muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Zur Prüfung des Mechanismus liegen von zwei Seiten Versuche vor. LEERMAKERS[1]) hat durch Zersetzung von Aceton im Licht CH_3-Radikale hergestellt und damit den Äther in Ketten zersetzen können. Die quantitative Übereinstimmung mit den Werten des Schemas von RICE und HERZFELD ist so gut, wie man sie bei den vielen möglichen Reaktionswegen erwarten kann. Eigene Versuche bestätigen das Ergebnis LEERMAKERS[2]).

b) Propan.

Die Zersetzung von Propan haben MAREK und McCLUR[3]) untersucht und für die Geschwindigkeitskonstante den Wert von

$$\log k = 13{\cdot}44 - 61\,800/2{\cdot}3\, RT.$$

gefunden. Die Analyse der Zersetzungsprodukte von Versuchen bei 575° C ergab 23% H_2, 26% CH_4, 22·7% C_2H_4, 2·8% C_2H_6 und 25·4% C_3H_6[4]).

Ein Zerfallsschema wurde für Propan nicht quantitativ durchgerechnet. F. O. RICE hat für Propan ein halbquantitatives Schema aufgestellt, nach dem H-Atome und CH_3-Radikale den Zerfall zu gleichen Teilen bestreiten. Unter dieser Voraussetzung kann er die prozentuellen Anteile der angeführten Zersetzungsprodukte wiedergeben[5]).

Allgemein folgt für die Konzentration des Kettenträgers[6]), wenn der Gesamtzerfall über Ketten geht

$$[\text{Kettenträger}] = k_{\text{exp}} / k_{\text{Kette}}. \tag{2}$$

Das ergibt unter der Annahme einer Aktivierungsenergie von 15000 cal für die Kettenreaktion eine CH_3- bzw. H-Konzentration für Propan von $2{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$ Mol/Liter bei 833·5° K.

Das Auftreten von Radikalen beim Zerfall von Propan bei Temperaturen zwischen 700° und 1000° C konnte RICE mit Hilfe der PANETHschen Bleispiegelmethode[7]) nachweisen.

Eigene Versuchsergebnisse.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in der Arbeit I. Ebenso die Durchführung der Versuche.

[1]) LEERMAKERS, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1899. [2]) PATAT, Naturwiss. **23** (1935) 801. [3]) MAREK und McCLUR, Ind. Engng. Chem. **23** (1931) 878. [4]) FREY und HEPP, Ind. Engng. Chem. **25** (1933) 441. [5]) RICE, F. O., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3035. Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 152. [6]) Siehe dazu I, S. 118. [7]) PANETH und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1335. J. chem. Soc. London **1935**, 372.

Der Dimethyläther wurde aus Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt. Das Gas strich durch Waschflaschen mit Kaliumpermanganatlösung und wurde bei -90° kondensiert. Bei -60° wurde abdestilliert, die Mittelfraktion aufgefangen, und davon wieder die Mittelfraktion verwendet. Die Flüssigkeit zeigte den richtigen Dampfdruck.

Das Propan wurde durch Erhitzen von Propyljodid mit wasserfreiem Aluminiumchlorid dargestellt. Das Gas wurde zur Entfernung von Jodwasserstoffgas über feuchten Natronkalk geleitet und durch wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt.

Die stationäre H-Atomkonzentration wurde für jeden Versuch aus der Halbwertszeit $t_{1/2}$ (in sec) seiner Parawasserstoffumwandlung nach der Formel

$$\ln 2 = k[H]t_{1/2}$$

berechnet mit $k_p = 8 \cdot 10^8 \sqrt{T}\, e^{-5500/RT}$ Liter $\mathrm{Mol}^{-1}\,\mathrm{sec}^{-1}$ [1])

Tabelle 1.

Nr.	T	Druck in mm Hg		$t_{1/2}$ in Min.	H-Atomkonzentration in Mol/Liter · 10^{13}	
		Äther	para H_2		aus $t_{1/2}$	thermisch
3	796·5	11·5	691·5	4·8	34·5	0·50
4	796·5	8·7	89	14·5	11·5	0·18
5	796·5	6·5	252	7·5	21·9	0·30
6	796·5	76	336	9·6	17·4	0·35
8	833·5	58	476	1·55	90·1	1·58
9	833·5	9·2	503	1·6	87·4	1·62
10	833·5	338	112	1·4	100·1	0·76
11	833·5	76·5	25·5	1·9	73·6	0·36
		Propan				
13	833·5	59·5	89	25·5	5·47	0·68
14	833·5	45·5	458	20·3	6·86	1·55
15	833·5	15·5	359	11·3	12·3	1·38

[1]) Siehe dazu FARKAS, A., Orthohydrogen, Parahydrogen. Cambridge 1935. S. 66. In der Arbeit I haben wir die H-Atomkonzentration auf Grund der Halbwertszeiten eigener Blindversuche ermittelt, die scheinbar gut von den Werten der Literatur eingeschlossen wurden. Nun ist aber die Kurve 3 in Fig. 3 der Arbeit I um etwa 0·3 Einheiten im Logarithmus zu hoch eingezeichnet, so dass unsere Werte über den Werten der Literatur liegen. Da die Möglichkeit besteht, dass unsere Blindversuche doch noch durch einen heterogenen Anteil verfälscht waren, wurde die Berechnung aller Werte in dieser Arbeit mit dem zuverlässigsten Wert von k_p (siehe oben) durchgeführt. Die H-Atomkonzentrationen werden dadurch durchwegs etwas höher.

Die Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse. In der ersten Spalte ist die Versuchsnummer, in der zweiten die Temperatur in absoluten Graden, in der dritten und vierten der Druck der organischen Substanz und des Parawasserstoffes in mm Hg bei der Versuchstemperatur angegeben. Die fünfte Spalte enthält die Halbwertszeit der Parawasserstoffumwandlung in Minuten, die sechste die daraus berechnete H-Atomkonzentration in Mol/Liter und die letzte die H-Atomkonzentration, die aus dem thermischen Gleichgewicht zu erwarten wäre.

Dimethyläther.

Für Äther liegen die Werte der gefundenen H-Atomkonzentrationen, wie die Tabelle zeigt, deutlich über den thermischen. Bei hohen Ätherdrucken erscheint die H-Atomkonzentration proportional dem Wasserstoffdruck und unabhängig vom Druck des Äthers (Versuch 3 und 6), bei kleinen Ätherdrucken ist neben der Abhängigkeit von Wasserstoff auch eine solche von Äther festzustellen.

$$[H] \sim [H_2]/[CH_3OCH_3]$$

(Versuch 3 und 5).

Das Schema von Rice und Herzfeld vermag dafür eine Erklärung zu geben. Nach diesem Schema ist, wenn der Ätherzerfall in Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wird, neben der Reaktion

$$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$$

auch noch die Reaktion

$$CH_3OCH_2 + H_2 \rightleftarrows CH_3OCH_3 + H$$

möglich, die zu einem Gleichgewicht führt. Da die stationäre CH_2OCH_3-Konzentration durch

$$[CH_3OCH_2] = [CH_3OCH_3] \sqrt{k_1 \cdot k_5 / k_6 \cdot k_8}$$

gegeben ist, also mit sinkendem Druck abnimmt, so ist für hohe Ätherdrucke eine Abhängigkeit der H-Atomkonzentration von H_2 allein, für niedrige eine solche von H_2 und Äther zu erwarten. Für den ersten Reaktionsweg wird die stationäre H-Atomkonzentration gegeben durch[1])

$$[H] = \frac{k^*_{CH_3}}{k^{**}} \frac{[H_2]}{[CH_3OCH_3]} \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_6}{k_5 \cdot k_8}},$$

[1]) Eigentlich ergeben sich für jeden Reaktionsweg noch zwei Alternativen, je nachdem, ob der Zerfall des Äthers über Reaktion 2 oder 3 und 4 geht (siehe Schema). Die obigen Formeln entsprechen der ersten Möglichkeit. Wenn die zweite erfüllt ist, ist auf der rechten Seite der oben stehenden Gleichungen der Faktor k_1/k^{**} zu summieren, der aber, wie man leicht abschätzen kann, zahlenmässig nichts ausmacht.

für den zweiten durch

$$[H] = \frac{k^*_{CH_3OCH_2}}{k^{**}} [H_2] \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_5}{k_6 \cdot k_8}}.$$

Die Verhältnisse liegen in diesem Fall analog wie bei Aceton (siehe I), nur mit dem Unterschied, dass die Stabilität des CH_3OCH_2-Radikals von RICE und HERZFELD nicht so gross angesetzt wird, wie die des CH_3COCH_2-Radikals. Im Gegensatz zu dort stehen also zwei Reaktionswege offen. Die CH_3OCH_2-Konzentration ist bei 100 mm Ätherdruck, wie die Berechnung nach dem Schema ergibt, von der gleichen Grösse wie die CH_3-Konzentration. Wenn nun $k^*_{CH_3OCH_2}$ etwas grösser als $k^*_{CH_3}$ ist, ist die experimentelle gefundene Abhängigkeit erklärt.

Weiterhin soll noch aus den experimentell bestimmten H-Atomkonzentrationen bei den beiden Versuchstemperaturen (796·5, 833·5) die Differenz der Aktivierungsenergien von k^* und k^{**} ermittelt werden. Der Berechnung sollen Versuche bei kleinem Ätherdruck (10 mm) zugrunde gelegt werden, so dass als Bildungsreaktion für die H-Atome nur $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ zu berücksichtigen ist. Setzt man Formel (1) für verschiedene Temperaturen an und bildet das Verhältnis, so findet man

$$\frac{[H]_{T_1}[CH_3]_{T_2}}{[H]_{T_2}[CH_3]_{T_1}} = 10^{-(\Delta q/2 \cdot 3\, RT_1) + (\Delta q/2 \cdot 3\, RT_2)},$$

woraus sich $\Delta q = q^* - q^{**}$ berechnen lässt, da die H-Atomkonzentrationen experimentell gegeben sind und das Verhältnis der den H-Atomkonzentrationen entsprechenden CH_3-Konzentrationen in guter Näherung dem Verhältnis der für einen Gesamtzerfall nach Ketten zu erwartenden gleichgesetzt werden kann.

Mit $\log [H]_{T_1} = -11 \cdot 03$ und $\log [H]_{T_2} = -11 \cdot 54$ und mit $\log [CH_3]_{T_1} = -8 \cdot 60$ und $\log [CH_3]_{T_2} = -9 \cdot 14$ Mol/Liter, wobei $T_1 = 833 \cdot 5$ und $T_2 = 796 \cdot 5$ ist, findet man $\Delta q = -2000$ cal [1]), d. h. k^{**} enthält eine grössere Aktivierungsenergie als k^*. Dieser Wert ist selbstverständlich nicht so genau, wie der in der vorangehenden Arbeit für Acetaldehyd bestimmte und nur etwa auf ± 2000 cal richtig [2]), bestätigt aber vor allem den kleineren Wert, den wir für die Aktivierungsenergie von k^* gefunden haben.

Darüber hinaus ist dieser Wert aber aus folgendem Grund wichtig. Das Verhältnis der CH_3-Konzentrationen ist im obigen Aus-

[1]) Das Verhältnis $[CH_3]_{T_2}/[CH_3]_{T_1}$ ergibt sich aus Formel (2) und dem Schema als gleich. Obige Werte sind nach Formel (2) berechnet. [2]) Dieser Fehlergrenze entsprechen 0·03 Einheiten im log der Konzentration.

druck nur dann richtig eingesetzt, wenn der Teil der Moleküle, der im Primärschritt in Radikale zerfällt, unabhängig von der Temperatur ist. Nimmt dieser Teil mit steigender Temperatur zu, so ist der Wert für $[CH_3]_{T_1}$ grösser einzusetzen und Δq wird noch stärker negativ. Das bedeutet einmal, dass dann der aus der H-Atomkonzentration berechnete Anteil der Moleküle, die in Radikale zerfallen, noch kleiner wird, vor allem aber, dass die Temperaturabhängigkeit dieses Anteiles klein sein muss, da ja Δq nicht beliebig grosse negative Werte annehmen kann[1]).

Propan.

Die gefundenen H-Atomkonzentrationen für Propan liegen nur wenig über den thermischen. Da für Propan kein spezielles Zerfallsschema vorliegt, soll von einer Diskussion dieser Werte abgesehen werden. Dazu kommt noch, dass sie durch heterogene Wandkatalyse schon beträchtlich gefälscht sein können[2]).

Diskussion der Versuchsergebnisse in bezug auf die Theorie von F. O. Rice und Herzfeld.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse wurde in I ausführlich diskutiert. Als erster Schritt muss aus der stationären H-Atomkonzentration die stationäre CH_3-Konzentration berechnet werden. Die Ergebnisse der vorangehenden Arbeit und die oben bestimmte Differenz der Aktivierungsenergien von k^* und k^{**} für Äther gestatten, diese Umrechnung auch für die Fälle hinreichend genau durchzuführen, in welchen das Verhältnis k^*/k^{**} nicht experimentell bestimmt wurde und geschätzt werden muss. Ein Vergleich der so gewonnenen Werte mit den nach der Theorie zu erwartenden gibt unmittelbar den Anteil der Radikale am Gesamtzerfall. Die theoretisch zu erwartenden Werte können entweder nach der Formel (2) berechnet werden, $[CH_3] = k_{\text{exp.}}/k_{\text{Kette}}$, die, wenn der Zerfall über Ketten erfolgt, allgemein gelten muss, oder nach den speziellen Zerfallsmechanismen, die Rice und Herzfeld angeben.

Die folgenden Tabellen bringen die Auswertung der Versuchsergebnisse mit allen dazu nötigen Angaben. Dabei wurde im Falle

[1]) Mit $\Delta q = -6000$ cal ($q^{**} = 15000$ cal) ergäbe sich eine Abhängigkeit des Anteiles, der primär in Radikale zerfällt, mit T^3. [2]) Wie schon in I erwähnt, verliefen die Blindversuche nach der Reaktion schneller als vorher, ein Effekt, der durch Ausheizen des Reaktionsgefässes bei rund 1000° K beseitigt werden konnte.

mehrerer möglicher Werte immer der Wert gewählt, der die aus der experimentell bestimmten H-Atomkonzentration berechnete CH_3-Konzentration (Spalte 6 der Tabelle 2) vergrösserte. Damit sind die angegebenen Anteile von Radikalen am Zerfall sicher obere Grenzen.

Tabelle 2.

Substanz	T	$\log[H]$ in Mol/Liter experimentell	$q^* - q^{**}$ in cal	f^*/f^{**}	$[CH_3]$ aus $[H]$ in Mol/Liter	Berechnete CH_3-Konzentration in Mol/Liter	
						Schema	allgemein
CH_3OCH_3 . .	796·5	− 11·54	− 2000	1/1000	− 11·8	− 9·39	− 9·14
CH_3COCH_3 a)	820	− 11·53	+ 10000	1	− 10·53	− 7·58 [1])	—
b)	820	− 11·53	0	1/1000	− 10·23	—	− 9·65
CH_3CHO . . .	820	− 12·09	+ 1800	1/1000	− 9·91	− 8·16	− 7·90
C_2H_5CHO . . .	820	− 12·28	+ 2000	1/1000	− 10·04	—	− 8·65
C_3H_8	833·5	− 12·21	0	1/1000	− 10·21	—	− 9·56

In der ersten Spalte der Tabelle 2 sind die untersuchten Substanzen dieser Arbeit und der Arbeit I angeführt. Die zweite Spalte gibt die Versuchstemperatur in absoluten Graden. Die dritte Spalte gibt die experimentell bestimmte stationäre H-Atomkonzentration, die für die Versuche von I aus $t_{1/2}$ mit einem Wert von

$$k = 8 \cdot 10^8 \sqrt{T} \cdot e^{-5500/RT} \text{ Liter/Mol sec}$$

(als die Konstante der Parawasserstoffumwandlung) neu berechnet wurde (siehe dazu Fussnote 1, S. 297). Für Äther und Aceton wurden Versuche mit einem Verhältnis von H_2-Organischer Substanz $= 50/1$, für die Aldyhyde und Propan solche mit einem Verhältnis von 20/1 zur Auswertung herangezogen. Die vierte und fünfte Spalte enthält die experimentell bestimmten bzw. geschätzten Werte, in denen sich k^* und k^{**} unterscheiden. Dabei stellt der Wert 1/1000 für f^*/f^{**} sicher eine obere Grenze für den Unterschied der sterischen Faktoren dar[2]). Für Aceton sind zwei Paare von Werten angegeben. Das erste entspricht dem Schema von RICE und HERZFELD, nach dem die H-Atomkonzentration durch das Gleichgewicht

$$H_2 + CH_3COCH_2 \rightleftarrows CH_3COCH_3 + H$$

gegeben sein muss. Die Bildungsreaktion wurde mit 10000 cal endotherm angesetzt, ein Wert, der der Differenz der Bindungsenergien

[1]) $[CH_3COCH_2]$ aus $[H]$. [2]) Siehe weiter unten.

von $H-H$ bzw. $C-H$ entsprechen soll. Die sechste Spalte gibt die mit den Werten von Spalte 3, 4 und 5 berechneten CH_3-Konzentrationen. Die siebente und achte Spalte enthält die CH_3-Konzentration, die man bei einem Zerfall nach Ketten erwarten muss, berechnet nach den Mechanismen von RICE und HERZFELD bzw. nach Formel (2). Die Aktivierungsenergie für die Kettenreaktion wurde für beide Fälle mit 15000 cal (sterischer Faktor einbezogen) angesetzt. Ein Vergleich der drei letzten Spalten zeigt eindeutig, dass die gefundenen CH_3-Konzentrationen für einen Gesamtzerfall nach Ketten in allen Fällen zu klein sind.

Tabelle 3.

Substanz	$q^* - q^{**}$ in kcal für Gesamtzerfall nach Ketten		Maximaler Anteil, der durch Kettenreaktion zerfällt. Radikalrekombination		Aktivierungsenergie für den Zerfall in Radikale / Moleküle in kcal		ΔE
	Schema	allgemein	im Gas	an der Wand	Trennungsenergie der schwächsten Bindung	experimentell bestimmte Aktivierungsenergie	
$HCHO$	—	—	10^{-9}	$10^{-4\cdot5}$	92	43	49
CH_3CHO	19·5	20·5	$10^{-3\cdot8}$	$10^{-1\cdot9}$	70	45·5	24·5
CH_3OCH_3	14	14·5	$10^{-3\cdot2}$	$10^{-1\cdot6}$	80	59	21
C_3H_8	—	15	$10^{-3\cdot2}$	$10^{-1\cdot6}$	80	62	18
C_2H_5CHO	—	18·5	$10^{-2\cdot8}$	$10^{-1\cdot4}$	70	59	11
C_2H_6	—	—	10^{-6}	10^{-3}	80	70	10
CH_3COCH_3	21	13·5	$10^{-1\cdot2}$	$10^{-0\cdot6}$	70	68	2

Die Tabelle 3 bringt den ausführlichen Vergleich zwischen Experiment und Theorie auf Grund der Werte von Tabelle 2. Der Vollständigkeit halber sind darin auch die Moleküle aufgenommen[1]), die beim Zerfall nach Ketten im Primärschritt H-Atome liefern. Die zweite und dritte Spalte gibt zum Vergleich mit Spalte 4 und 5 der Tabelle 2 den Unterschied, den die Aktivierungsenergie von k^* und k^{**} (sterische Faktoren einbezogen) zeigen müssten, wenn der Gesamtzerfall über Ketten erfolgte. Zur Orientierung sei hinzugefügt, dass dem sterischen Faktor von 1/1000 bei dieser Temperatur 11000 cal entsprechen. Die vierte und fünfte Spalte enthält den Anteil der Moleküle, der maximal einen Zerfall nach Ketten erleidet. Die

[1]) PATAT, F. und SACHSSE, H., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, loc. cit. SACHSSE, H., loc. cit.

Werte ergeben sich unmittelbar durch Vergleich der experimentell und theoretisch gefundenen CH_3-Konzentration der Tabelle 2. Wenn die Ketten durch die Kombination der CH_3-Radikale im Gasraum abgebrochen werden, ist die CH_3-Konzentration proportional der Wurzel aus der Geschwindigkeitskonstante der Primärreaktion (siehe dazu die Schemata von RICE und HERZFELD). Werden die Ketten dadurch abgebrochen, dass H-Atome an die Wand diffundieren und dort rekombinieren, so ist die CH_3-Konzentration direkt proportional der Geschwindigkeitskonstante der Primärreaktion, wie in I gezeigt werden konnte. Die letzte Spalte gibt zum Vergleich mit diesen Anteilen die Differenz der Bindungsenergie der schwächsten Bindung des Moleküls (Spalte 6) und der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie (Spalte 7).

Es sei nochmals betont, dass es uns bei der Ermittlung des Anteils der Moleküle, die nach Ketten zerfallen, nicht auf den wahrscheinlichsten sondern maximal möglichen Wert ankam und daher nicht Mittelwerte sondern in allen Teilen der Berechnung, wie schon erwähnt, solche Werte herangezogen wurden, welche die aus der experimentell bestimmten H-Atomkonzentration berechnete CH_3-Konzentration zu einer maximalen machten[1]).

Aus diesem Grunde zeigen in der Tabelle 3 die Moleküle, bei denen H-Atome Kettenträger sind und die damit eine direkte Auswertung gestatten (C_2H_6, H_2CO), kleinere Anteile.

Davon abgesehen bleibt der von uns gefundene und in I ausführlicher diskutierte Parallelismus zwischen dem Anteil, der in Radikale zerfällt, und dieser Differenz auch bei der Neuberechnung

[1]) Dass das beim Acetaldehyd experimentell gefundene und auf die anderen Moleküle übertragene Verhältnis von k^*/k^{**} in derselben Richtung wirkt, zeigen die beiden unabhängigen Berechnungsarten für Aceton und vor allem das Propan. — Beim Aceton ist der nach dem Schema von RICE-HERZFELD berechnete Wert (a, Tabelle 2) gegen den zu erwartenden um 3 Zehnerpotenzen zu klein, während der allgemein unter Zugrundelegung der Werte von k^*/k^{**} für Acetaldehyd berechnete Wert nur knapp eine Zehnerpotenz zu klein ist. In Tabelle 3 ist letzterer Wert berücksichtigt. — Beim Propan müssen, wenn es nach Ketten zerfällt, sowohl H-Atome als auch CH_3-Radikale in gleicher Konzentration als Kettenträger auftreten, wenn man die Zerfallsprodukte verstehen will (siehe die Ausführungen auf S. 296). Die Auswertung ergibt nun für die H-Atome als Kettenträger, die direkt erfolgen kann, einen um 2 Zehnerpotenzen kleineren Anteil, der über Ketten zerfällt, als die Auswertung über CH_3-Radikale in Tabelle 2. In der Tabelle 3 ist ein Mittelwert angegeben.

erhalten und ändert sich nur insofern, als die Werte gleicher Energiedifferenz mehr zusammenrücken. Wieweit die Bestimmung dieses Anteils für die Theorie der monomolekularen Zerfallsprozesse von Wichtigkeit sein kann, muss die Entwicklung zeigen.

Als zur Zeit wesentliche Ergebnisse dieser Versuche sind anzusehen: Keiner der von den verschiedensten Seiten als Bestätigung der RICE-HERZFELDschen Theorie angesehenen Versuche steht mit ihnen im Widerspruch. In allen Fällen, in denen nach RICE und HERZFELD der thermische Zerfall nach Ketten ablaufen sollte, treten auch tatsächlich während des Zerfalls Radikale auf. Diese Radikalkonzentrationen sind aber so klein, dass sie für den Gesamtzerfall nach Ketten unter keinen Umständen ausreichen. Die Überlegungen von RICE und HERZFELD sind damit für den homogenen thermischen Zerfall der untersuchten organischen Moleküle bedeutungslos[1]). Diese Moleküle zerfallen im Primärakt in gesättigte = abgeschlossene Bruchstücke. Die Aktivierungsenergie, die sie zum Zerfall benötigen, ist damit eindeutig kleiner als die Bindungsenergie der schwächsten Bindung.

Damit sollen die Versuche über dieses Thema vorläufig abgeschlossen werden.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. A. EUCKEN für sein freundliches und förderndes Interesse an dieser Arbeit, sowie für die Bereitstellung der Mittel des Instituts recht herzlich danken.

[1]) Dieses Ergebnis gilt für das Temperaturgebiet, in dem die Zerfallsprozesse bis jetzt eingehend untersucht wurden. Bei wesentlich höheren Temperaturen ist es selbstverständlich möglich, dass Radikale einen grösseren Anteil, vielleicht den Hauptanteil am Zerfall haben.

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bindungsenergien der Molekülverbindungen von Mono- und Diphenyl—Polyen- und Polyinkohlenwasserstoffen mit *s*-Trinitrobenzol und die physikalische Natur der „Nebenvalenzkräfte“[1].

Von

G. Briegleb und **J. Kambeitz*)**.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 2. 36.)

Die Molekülverbindungen der in der folgenden Arbeit untersuchten Diphenylkohlenwasserstoffe mit Trinitrobenzol kristallisieren im Molekülverhältnis 1 : 2. In genügend verdünnten Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln existieren jedoch diese Molekülverbindungen (M.V.) praktisch vollständig im Komponentenverhältnis 1 : 1. Es werden mit einer, in einer vorangegangenen Arbeit beschriebenen optischen Methode die Bindungsenergien der M.V. zahlreicher Phenyl- und Diphenylkohlenwasserstoffe mit Trinitrobenzol im Komponentenverhältnis 1 : 1 (in verdünnten Lösungen) gemessen und ausführlich diskutiert.

Die Bindungsenergien (B.E.) sind in sehr charakteristischer Weise vom Bau der Kohlenwasserstoffkomponente abhängig. Es ist von grossem Einfluss, ob die aliphatische Kette zwischen den Phenylkernen lückenlos konjugiert ist oder nicht und in welcher Weise die Phenylkerne mit der aliphatischen Kette verbunden sind. Zur Deutung der auffallenden Gesetzmässigkeiten in der Abhängigkeit der Bindungsenergien der M.V. vom Bau der Kohlenwasserstoffe (K.W.) werden unter Berücksichtigung der an den M.V. ungesättigter kondensierter Ringsysteme (Benzol, Naphthalin, Anthracen usw.) gemachten Erfahrungen[1][2]) die theoretischen Ergebnisse von E. Hückel[3]) über den polaren Aufbau ungesättigter, aromatischer Systeme zugrunde gelegt. In solchen Systemen spielen die nicht paarweise in Einzelbindungen unterzubringenden „*p*-Bindungselektronen“ eine besondere Rolle. Diese *p*-Elektronen bilden nämlich eine zusammenhängende Elektronenwolke, die dem ganzen Molekül gemeinsam ist, falls die ungesättigte aliphatische Kette und die Phenylkerne in lückenloser Konjugation zueinander stehen. Durch Dazwischenschalten einer CH_2-Gruppe ist der Zusammenhalt der *p*-Wolke unterbrochen.

Diese theoretischen Ergebnisse entsprechen vollständig dem Verhalten der K.W. bei M.V. Bildung. Das polare Molekül (Trinitrobenzol) lagert sich in ver-

---

[1]) X. Mitteilung über zwischenmolekulare Kräfte in M.V. Mitteilung IX. Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 58. [2]) Briegleb, G. und Schachowskoy, Th., Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 255. Briegleb, G. und Kambeitz, J., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 251. Briegleb, G., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 63 und **27** (1935) 474. [3]) Hückel, E., Z. Physik **70** (1931) 204; **72** (1931) 310; **76** (1932) 628. *) Von der Technischen Hochschule Karlsruhe genehmigte Dissertation.

dünnten Lösungen in indifferenten L.M., in denen die M.V. im Molekülverhältnis 1 : 1 existieren, an einen Phenylkern des K.W. an und polarisiert die lokalisierten, einfachen σ-Bindungen und die p-Elektronenwolke des Phenylkerns. Wir bezeichnen diesen Bindungstyp, der allgemein bei M.V. polarer Moleküle mit ungesättigten K.W. auftritt und der zur Hauptsache auf einem Induktionseffekt beruht, als „Induktionsbindung". Ist bei Monophenyl-K.W. der Phenylkern bzw. sind bei Diphenyl-K.W. beide Phenylkerne mit einer lückenlos konjugierten Doppel- oder Dreifachbindungskette in „Konjugation", so breitet sich die, durch die Anlagerung der polaren Komponente in der p-Wolke des einen Phenylkerns zunächst lokalisierte, Störung über das ganze Molekül aus. Die Bindungsenergien der M.V. der K.W. mit polaren Molekülen nehmen dann relativ hohe Werte an. Dieser als „Störungsausbreitung" bezeichnete Effekt steht im Zusammenhange mit einer Reihe weiterer physikalischer Eigenschaften der K.W. und kann nicht mehr zur Ausbildung kommen, wenn die „Konjugation" der Phenylkerne mit der konjugierten aliphatischen Kette durch Dazwischenschaltung einer CH_2-Gruppe unterbrochen wird, da dann auch die Austauschwechselwirkung der freien p-Elektronenwolke gestört wird. Die Unterbrechung des Störungsausbreitungseffektes kommt in einer sprunghaften Abnahme der Bindungsenergien der M.V. zum Ausdruck. Diese konstitutive Abhängigkeit der Bindungsenergien der M.V. aromatischer K.W. mit polaren Molekülen, die in ausgezeichneter Weise die von E. Hückel über den polaren Aufbau der ungesättigten K.W. entwickelten Vorstellungen bestätigen, ist nicht nur für die Theorie der „Nebenvalenzbindungen", sondern auch für Fragen der Katalyse und des Reaktionsmechanismus von Bedeutung.

In zwei vorangegangenen Arbeiten[1]) wurde im Zusammenhange mit einer Reihe von Untersuchungen über die physikalische Natur der „Nebenvalenzkräfte" über eine optische Methode berichtet zur Bestimmung von Bindungsenergien (B.E.) organischer Molekülverbindungen (M.V) der Form AB und AB_2. In diesen Arbeiten wurde auch näher auf den Unterschied des von uns und von v. Halban und Zimpelmann verwendeten optischen Verfahrens eingegangen[2]). Im folgenden sollen die Ergebnisse solcher Messungen an einem grösseren Molekülmaterial mitgeteilt und die Abhängigkeit der gemessenen B.E. vom Molekülbau der Molekülkomponenten (M.K.) theoretisch genauer diskutiert werden. Vorwiegend sollen uns dabei die M.V. des s-Trinitrobenzols mit Mono- und Diphenyl—Polyen- bzw. Polyinkohlenwasserstoffen interessieren.

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 305. [2]) v. Halban, H. und Zimpelmann, E., Z. physik. Chem. (A) **117** (1925) 461. Dass das von uns und v. Halban und Zimpelmann angewandte Verfahren zu denselben Ergebnissen führt, zeigt das Beispiel der M.V. Acenaphthen-s-Trinitrobenzol in Tetrachloräthan. v. Halban und Zimpelmann finden $U = 2{\cdot}45 \pm 0{\cdot}09$ kcal; wir dagegen $U = 2{\cdot}50 \pm 0{\cdot}04$ kcal (Messdaten, vgl. Tabelle 1).

A. Prinzip der optischen Methode zur Bestimmung der Bindungsenergien gelöster Molekülverbindungen[1]).

Die M.V. möge in einem Spektralgebiet absorbieren, in welchem die M.K. A und B sowie das Lösungsmittel (L.M.) praktisch keine Absorption zeigen. C^{I}_{0A}, C^{II}_{0A}, C^{I}_{0B} usw. seien die ursprünglich eingewogenen Konzentrationen der Molekülkomponenten bei T_{I} und T_{II} in Mol/Liter. ε_{I} und $\varepsilon_{\mathrm{II}}$ seien die bei den Temperaturen T_{I} bzw. T_{II} ermittelten Extinktionskoeffizienten der M.V.-Lösungen.

1. Molekülverbindungen der Form AB.

Bei M.V. der Form AB ergibt sich für die Reaktion $AB \rightarrow A + B$ unter besonderen, in den unter Anm. 2 auf S. 305 zitierten Arbeiten näher angegebenen Bedingungen (kleine Konzentrationen an A und B) die Wärmetönung U zu:

$$U = \frac{4{\cdot}56 \log \dfrac{\varepsilon_{\mathrm{II}} \cdot C^{\mathrm{I}}_{0A} \cdot C^{\mathrm{I}}_{0B}}{\varepsilon_{\mathrm{I}} \cdot C^{\mathrm{II}}_{0A} \cdot C^{\mathrm{II}}_{0B}}}{T_{\mathrm{I}} - T_{\mathrm{II}}} T_{\mathrm{I}} \cdot T_{\mathrm{II}}. \tag{1}$$

Die Reaktionswärme U wird demnach direkt aus dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

$$\frac{\varepsilon_{\mathrm{II}}}{\varepsilon_{\mathrm{I}}} = q = \frac{C_{(AB)_{\mathrm{II}}}}{C_{(AB)_{\mathrm{I}}}}. \tag{2}$$

2. Molekülverbindungen der Form AB_2.

In einer Lösung der M.V. AB_2 in indifferenten L.M. bestehen zwei Dissoziationsgleichgewichte.

$$\text{a) } AB_2 \rightleftarrows AB + B; \quad \text{b) } AB \rightleftarrows A + B.$$

Die diesen Vorgängen a) und b) entsprechenden Wärmetönungen sind

$$U_a = \frac{R \ln \dfrac{[C^{\mathrm{I}}_{1A} \cdot C^{2\,\mathrm{I}}_{1B} \cdot \varepsilon^{\mathrm{I}}_2 - \varepsilon^{\mathrm{I}}_1 \cdot C^{\mathrm{I}}_{2A} \cdot C^{2\,\mathrm{I}}_{2B}]}{[C^{\mathrm{I}}_{2A} \cdot C^{\mathrm{I}}_{2B} \cdot \varepsilon^{\mathrm{I}}_1 - \varepsilon^{\mathrm{I}}_2 \cdot C^{\mathrm{I}}_{1A} \cdot C^{\mathrm{I}}_{1B}]} \cdot \dfrac{[C^{\mathrm{II}}_{2A} \cdot C^{\mathrm{II}}_{2B} \cdot \varepsilon^{\mathrm{II}}_1 - \varepsilon^{\mathrm{II}}_2 \cdot C^{\mathrm{II}}_{1A} \cdot C^{\mathrm{II}}_{1B}]}{[C^{\mathrm{II}}_{1A} \cdot C^{2\,\mathrm{II}}_{1B} \cdot \varepsilon^{\mathrm{II}}_2 - \varepsilon^{\mathrm{II}}_1 \cdot C^{\mathrm{II}}_{2A} \cdot C^{2\,\mathrm{II}}_{2B}]}}{T_{\mathrm{I}} - T_{\mathrm{II}}} T_{\mathrm{I}} \cdot T_{\mathrm{II}}. \tag{3}$$

$$U_b = \frac{R \ln \dfrac{[C^{\mathrm{I}}_{1A} \cdot C^{\mathrm{I}}_{1B} \cdot C^{\mathrm{I}}_{2A} \cdot C^{\mathrm{I}}_{2B} (C^{\mathrm{I}}_{1B} - C^{\mathrm{I}}_{2B})]}{[\varepsilon^{\mathrm{I}}_2 \cdot C^{\mathrm{I}}_{1A} \cdot C^{2\,\mathrm{I}}_{1B} - \varepsilon^{\mathrm{I}}_1 \cdot C^{\mathrm{I}}_{2A} \cdot C^{\mathrm{I}}_{2B}]} \cdot \dfrac{[\varepsilon^{\mathrm{II}}_2 \cdot C^{\mathrm{II}}_{1A} \cdot C^{2\,\mathrm{II}}_{1B} - \varepsilon^{\mathrm{II}}_1 \cdot C^{\mathrm{II}}_{2A} \cdot C^{2\,\mathrm{II}}_{2B}]}{[C^{\mathrm{II}}_{1A} \cdot C^{\mathrm{II}}_{1B} \cdot C^{\mathrm{II}}_{2A} \cdot C^{\mathrm{II}}_{2B} (C^{\mathrm{II}}_{1B} - C^{\mathrm{II}}_{2B})]}}{T_{\mathrm{I}} - T_{\mathrm{II}}} T_{\mathrm{I}} \cdot T_{\mathrm{II}}. \tag{3'}$$

Die arabischen Ziffern beziehen sich auf verschiedene Konzentrationen, die römischen Ziffern auf verschiedene Temperaturen.

Die Berechnung von U_a und U_b nach Gleichung (3) und (3′) erfordert eine sehr grosse Genauigkeit in der Bestimmung von ε. Zur

[1]) Nähere Einzelheiten vgl. in den unter 2) (S. 305) zitierten Arbeiten.

Vermeidung sehr erheblicher Fehler in U muss ε mindestens auf 0·5% genau bestimmt werden[1]), wie es mit einer lichtelektrischen Methode möglich ist. Will man mit einer dem SCHEIBEschen oder anderen ähnlichen spektroskopischen Verfahren entsprechenden Genauigkeit auskommen, so muss man die Formeln (3) und (3′) zu vereinfachen suchen. Man ist in der Lage, unter Einhaltung ganz bestimmter, experimenteller Voraussetzungen, die genau in einer vorangegangenen Arbeit beschrieben worden sind[2]) und die sich in jedem Falle leicht auf experimentellem Wege prüfen lassen, Gleichung (3′) für U_b umzuformen, während dies für U_a in analoger Weise nicht möglich ist[2]). Die Vereinfachung von (3′) führt zu einer der Gleichung (1) völlig entsprechenden Beziehung:

$$U_b = \frac{4{\cdot}56 \log \dfrac{\varepsilon_{II} \cdot C^{I}_{0A} \cdot C^{I}_{0B}}{\varepsilon_{I} \cdot C^{II}_{0A} \cdot C^{II}_{0B}}}{T_I - T_{II}} T_I \cdot T_{II}. \tag{4}$$

Diese Formel bezieht sich auf den Vorgang $AB \rightarrow A + B$. Man kann also mit Gleichung (1) und (4) unter bestimmten Bedingungen (kleine Komponentenkonzentrationen usw.) die Wärmetönung des Zerfalls: $AB \rightarrow A + B$ sowohl für M.V. der Form AB als AB_2 bestimmen. Die Identität der Gleichung (1) und (4) (bei vor allem an B genügend verdünnten Lösungen) bedeutet, dass bei M.V. der Form AB_2 infolge der grossen Verdünnung die Konzentration an AB_2 zu gering ist, als dass AB_2 noch mit der verwandten spektroskopischen Methode erfasst werden könnte.

Allgemein ist noch hervorzuheben, dass die in einem Lösungsmittel gemessenen B.E. verschieden sind von denen, die man etwa im Gaszustand messen würde, da die B.E. gelöster Substanzen die Differenz der Solvatationsenergien der M.V. und deren Komponenten enthalten. Je nachdem die Solvatationsenergie der Komponenten grösser oder kleiner ist als die Solvatationsenergie der M.V., werden dementsprechend die in Lösungen gemessenen B.E. kleiner oder grösser sein als die der gasförmigen M.V. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass, wenn auch die Absolutwerte der B.E. der M.V. durch den Einfluss des L.M. geändert werden, die relativen Abstufungen der B.E. in indifferenten L.M. (CCl_4, Hexan usw.) innerhalb homologer

[1]) Fehlerberechnung bei v. HALBAN und ZIMPELMANN, loc. cit. und bei BRIEGLEB, G. und SCHACHOWSKOY, TH., loc. cit. [2]) BRIEGLEB, G. und KAMBEITZ, J., loc. cit.

Reihen erhalten bleiben. Es dürfen bei der Diskussion konfigurativer Einflüsse auf die B.E. von M.V. natürlich nur die im gleichen L.M. gemessenen B.E. verglichen werden.

Einzelheiten zur Berechnung der Bindungsenergien.

Das zur Berechnung von U erforderliche Verhältnis: $q = \varepsilon_{II}/\varepsilon_{I}$ der Extinktionskoeffizienten bei zwei verschiedenen Temperaturen wird folgendermassen erhalten: Es werden die Absorptionskoeffizienten bei zwei Temperaturen T_I und T_{II} ($T_I > T_{II}$) bei etwa 15 verschiedenen Wellenlängen bestimmt. Im Gegensatz zur lichtelektrischen bzw. zur König-Martens-Absorptionsmethode werden bei der Sektorenmethode nach Scheibe (vgl. S. 314) zu bestimmten ε-Werten die zugehörigen λ-Werte ermittelt. Infolge der Temperaturabhängigkeit der ε-Werte — hervorgerufen durch die Verschiebung des Gleichgewichtes: $AB \rightleftarrows A + B$ — entsprechen einem bestimmten ε-Wert bei zwei Temperaturen zwei verschiedene λ-Werte. Es ist daher mit der Methode nach Scheibe nicht möglich, für eine bestimmte Wellenlänge die zu zwei verschiedenen Temperaturen gehörigen beiden ε-Werte direkt experimentell zu bestimmen. Da man aber zur Ermittlung eines zu einer bestimmten Wellenlänge gehörigen q-Wertes sowohl ε_I als auch ε_{II} auf die gleiche Wellenlänge beziehen muss, so können die bei T_I und T_{II} wirklich gemessenen ε-Werte nicht selbst verwandt werden. Es wurden daher in der in Fig. 1 angezeigten Weise die benachbarten, für eine bestimmte Temperatur gemessenen ε-Werte durch gerade Linien verbunden[1]). Die zu gleichen Wellenlängen gehörigen Werte von ε_I und ε_{II} ergeben sich als Schnittpunkte der durch den betreffenden λ-Wert gehenden Parallelen zur ε-Achse mit den Kurven I und II (Fig. 1).

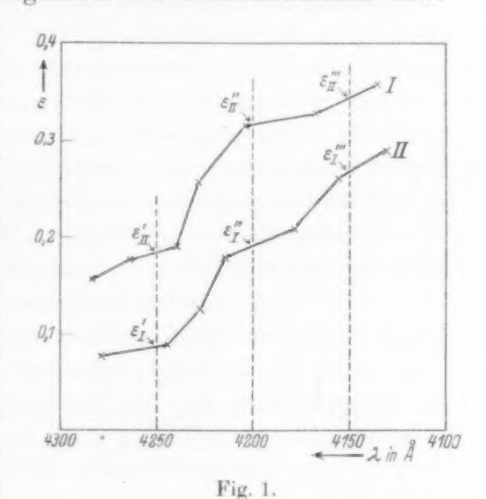


Fig. 1.

[1]) Zur Erfassung der tatsächlichen Schwankungen der gemessenen ε-Werte wurde davon abgesehen, durch die gemessenen ε-Werte eine mittlere Kurve zu legen und diese der Berechnung von q zugrunde zu legen.

Die auf diese Weise bei verschiedenen Wellenlängen erhaltenen q-Werte werden gemittelt und die mittleren Fehler nach Gauss in den Tabellen angegeben.

Bei M.V., deren Lösungen in einem Spektralgebiet absorbieren, in welchem die Eigenabsorption der Molekülverbindungskomponenten merklich wird, muss der gemessene Extinktionswert ε um denjenigen der Komponenten (ε_K) vermindert werden, um die Absorption der M.V. allein zu bekommen. Dies bedingt eine Vergrösserung des Fehlers in q bzw. U falls ε und ε_K nur wenig voneinander verschieden sind.

Ist z. B., entsprechend den tatsächlich gemessenen Extinktionswerten, $\varepsilon = 3{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1$ und $\varepsilon_K = 3{\cdot}0$, so ist $\varepsilon_{\text{korr.}} = 0{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1$, d. h. $\varepsilon_{\text{korr.}}$ ist nur noch auf $\sim 30\%$ genau! Um solche Fehler auszuschalten, wurden nach Möglichkeit die Versuchsbedingungen (Konzentration der M.K. usw.) so gewählt, dass die Messungen in einem Spektralgebiet ausgeführt werden konnten, in dem die Eigenabsorption der Komponenten gegenüber derjenigen der M.V. vernachlässigbar war.

Bei einer Reihe von M.V. ist die Bindungsenergie von der Grössenordnung RT kcal, d. h. bei den Messtemperaturen $T_{\text{I}} = 320°$ und $T_{\text{II}} = 290°$ ist q_m etwa $1{\cdot}12$. Bei einem so kleinen mittleren q-Wert können die nach Gauss — wie oben angegeben — berechneten Fehler Δq_m bis zu 5% betragen; besonders dann, wenn die Eigenabsorption der Komponenten von den gemessenen ε-Werten abgezogen werden müssen (vgl. oben). Dies bedingt aber sehr grosse Fehler in U. Ist z. B. bei den Temperaturen $T_{\text{I}} = 320°$ und $T_{\text{II}} = 290°$ $q_m = 1{\cdot}12 \pm 0{\cdot}06$ und $c^{\text{I}}_{0A} \cdot c^{\text{I}}_{0B} / c^{\text{II}}_{0A} \cdot c^{\text{II}}_{0B} = 0{\cdot}95$, so schwanken die U-Werte zwischen den Grenzen: $U_1 = 0{\cdot}17$ kcal und $U_2 = 0{\cdot}83$ kcal. In derartigen Fällen verzichten wir auf eine Angabe der q-Werte und schreiben $U \geqq RT$. Hiermit soll zum Ausdruck kommen, dass die Energiewerte in der Nähe von RT kcal liegen. Es ist somit bei derart kleinen U-Werten mit der verwandten Methode nicht mehr möglich, die durch Konstitutionsverschiedenheiten bedingten kleinen Abstufungen anzugeben.

B. Darstellung und Reinigung der Substanzen.

Infolge der Empfindlichkeit von Absorptionsmessungen gegen sehr geringe Verunreinigungen ist es zur optischen Bestimmung der Bindungsenergien von M.V. unbedingt notwendig, eine besonders grosse Sorgfalt auf die Reinigung dieser Stoffe zu verwenden.

Kleine Verunreinigungen, die als solche im fraglichen Spektralbereich absorbieren, oder die mit den Molekülverbindungskomponenten

irgendwelche lockeren Anlagerungen oder gar M.V. mit merklicher Eigenabsorption im Messspektralgebiet bilden, können leicht zu unbrauchbaren Ergebnissen führen. Dies um so mehr, als die in den zu untersuchenden, sehr verdünnten Lösungen[1]) schon ohnehin recht kleinen Extinktionskoeffizienten so stark verfälscht werden können, dass die daraus berechneten Bindungsenergien völlig falsche Resultate ergeben.

Die Reinigungsmethoden werden daher im folgenden ausführlich beschrieben. Die kristallisierten Verbindungen wurden durch wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren aus möglichst verschiedenen Lösungsmitteln sowie Lösungsmittelgemischen von Nebenprodukten befreit. Wenn es die Substanz erlaubte, wurde Wasser zum Lösungsmittelgemisch herangezogen, um vor allem eine Abtrennung von harzähnlichen Verunreinigungen zu erzielen. Als L.M. wurden in der Hauptsache Methylalkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff verwandt. Eine Reinigung durch fraktioniertes Destillieren ist schwierig und oft nicht so wirksam wie eine solche durch fraktioniertes Umkristallisieren. Aus diesem Grunde wurde bei Flüssigkeiten auf die Reinigung — im Rahmen der uns zur Verfügung stehenden Substanzmengen — besondere Sorgfalt verwandt.

1. 1,3,5-Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$. Das nach Vorschrift von Hepp[2]) durch Nitrieren von Dinitrobenzol erhaltene Präparat wurde mit Tierkohle gekocht und wiederholt aus viel kochendem Wasser umkristallisiert.

2. Äthylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$. Das als „reinst" von Fraenkel & Landau bezogene Präparat wurde nach fraktionierter Destillation mit Pottaschelösung behandelt, mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und zweimal über Tierkohle im Vakuum fraktioniert.

3. Phenyläthylen (Styrol) $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$. Das von Fraenkel & Landau in „stabilisierter" Form bezogene Präparat wurde wegen der Polymerisationsfähigkeit unter möglichster Ausschaltung des Lichtes nach mehrmaliger Wasserdampfdestillation über Tierkohle im Vakuum fraktioniert, nochmals mit Wasserdampf destilliert und zweimal im Vakuum fraktioniert. Reinigung und Messung erfolgten in einem Arbeitsgang.

4. Phenylacetylen $C_6H_5C \equiv CH$. Die Darstellung erfolgte nach Manchot[3]) aus Bromstyrol, absolutem Alkohol und Ätzkali. Die Reinigung erfolgte über die Kupferverbindung $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot Cu$, aus der nach gründlichem Waschen mit Wasser, Alkohol, Benzol und Äther sowie Zersetzen mit verdünnter HCl das Phenyl-

[1]) Vgl. S. 307. [2]) Hepp, P., Liebigs Ann. Chem. **215** (1882) 345. [3]) Manchot, W., Liebigs Ann. Chem. **387** (1912) 257.

acetylen mit Wasserdampf abdestilliert wurde. Nach weiteren mehrmaligen H_2O-Dampfdestillationen über Ätzkali und Tierkohle wurde mehrfach im Vakuum über Tierkohle unter weitgehender Lichtausschaltung fraktioniert destilliert. Reinigung und Messung erfolgten in einem Arbeitsgang.

5. Allylbenzol $C_6H_5\cdot\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{C}=CH_2$, wurde durch GRIGNARD-Reaktion aus Phenylmagnesiumbromid und Allylbromid gewonnen. Nach fraktionierter Destillation über Tierkohle wurde mehrmals durch Wasserdampfdestillation (teilweise über Tierkohle) gereinigt und im Vakuum fraktioniert. Die Reinigung erfolgte im Dunkeln. Reinigung und Messung erfolgte in einem Arbeitsgang.

6. 1, 2 - Diphenyläthan (Dibenzyl) $C_6H_5\cdot\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}\cdot C_6H_5$, wurde von Fraenkel & Landau als „reinst" bezogen und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Alkohol—Wasser-Gemischen (3 : 1) gereinigt.

7. 1,2-Diphenyläthylen (Stilben) $C_6H_5\cdot\overset{H}{C}=\overset{H}{C}\cdot C_6H_5$, wurde als „rein" von Fraenkel & Landau bezogen und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff gereinigt.

8. Diphenylacetylen (Tolan) $C_6H_5\cdot C\equiv C\cdot C_6H_5$, wurde nach SCHLENK und BERGMANN[1]) aus Benzil über das Benzildihydrazon durch Oxydation mit Quecksilberoxyd erhalten und zunächst durch fraktionierte Vakuumdestillation und dann durch wiederholtes Kochen alkoholischer Lösungen mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Alkohol, Gemischen von Alkohol—Aceton (1 : 1), Alkohol—Äther (5 : 1) und Alkohol—Wasser (5 : 1) gereinigt.

9. 1-Phenylbutadien-1,3, $C_6H_5\cdot\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{H}{C}=CH_2$, wurde nach KLAGES[2]) und VON DER HEIDE[3]) aus Methylmagnesiumbromid mit Zimtaldehyd gewonnen und im Vakuum über Tierkohle fraktioniert. Zur weiteren Reinigung wurde der Kohlenwasserstoff fraktioniert geschmolzen und mehrfach aus Alkohol bei tiefen Temperaturen in einer kühlbaren Schottschen Glasfrittennutsche umkristallisiert. Reinigung und Herstellung der Lösungen wurden möglichst im Dunkeln vorgenommen.

10. 1,4-Diphenylbutadien-1,3. $C_6H_5\cdot\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}\cdot C_6H_5$ sowie die M.V. Diphenylbutadien-2-Trinitrobenzol, wurde uns freundlicherweise aus dem R. KUHNschen Laboratorium des K.W.I. Heidelberg überlassen.

11. 1,4-Diphenylbutadiin-1,3. $C_6H_5\cdot C\equiv C-C\equiv C\cdot C_6H_5$, wurde nach MANCHOT[4]) durch Oxydation von Phenylacetylenkupfer erhalten. Der K.W. wurde nach mehrmaligem Kochen mit Tierkohle aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt und mehrmals aus Gemischen von Alkohol—Wasser (3 : 1) und Aceton—Wasser (3 : 1) umkristallisiert.

---

[1]) SCHLENK u. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. **463** (1928) 76. [2]) KLAGES, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904) 2309. [3]) VON DER HEIDE, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904) 2103. [4]) MANCHOT, W., Liebigs Ann. Chem. **387** (1912) 257.

12. 1,4-Diphenylbuten-1. $C_6H_5\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}\cdot C_6H_5$, wurde nach R. Kuhn und A. Winterstein[1]) durch Grignard-Reaktion aus Phenylpropylbromid und Benzaldehyd über den entsprechenden sekundären Alkohol dargestellt. Nach zweimaliger fraktionierter Vakuumdestillation wurde das Rohprodukt auf vorgekühlten Ton vom beigemengten Öl befreit, mehrmals mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gekocht und schliesslich mehrmals aus Alkohol und Alkohol—Wasser-Gemischen (7 : 1) umkristallisiert.

13. 1,6-Diphenylhexadien-1,5. $C_6H_5\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}C_6H_5$, wurde nach Angaben von Rupe und Bürgin[2]) durch Grignardierung von Cinnamylchlorid dargestellt. Der von öligen Beimengungen befreite K.W. wurde mehrmals mit Tierkohle gekocht, die Kristalle auf Filtrierpapier und Ton abgepresst und aus einem Gemisch von Alkohol—Aceton (4 : 1) und reinem Alkohol mehrmals umkristallisiert. Eine weitere Reinigung erfolgte über die M.V. mit Trinitrobenzol, die aus Chloroform und mehrmals aus Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert wurde.

14. 1,6-Diphenylhexatrien-1,3,5. $C_6H_5\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}C_6H_5$ wurde nach R. Kuhn und Winterstein[1]) aus Zimtaldehyd über das Hydrocinnamoin durch Reduktion mit P_2J_4 dargestellt. Zur Entfernung von überschüssigem P_2J_4 und Hydrocinnamoin wurde mit $NaOH$ und Alkohol gekocht und der K.W. durch Umkristallisieren aus Chloroform, Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff gereinigt.

15. 1,4-Dibenzylbutadien-1,3. $C_6H_5\underset{H}{\overset{H}{C}}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\underset{H}{\overset{H}{C}}\cdot C_6H_5$ wurde nach R. Kuhn und A. Winterstein[1]) durch Reduktion von Diphenylhexatrien mit Aluminiumamalgam erhalten. Durch langsames Abdunsten der ätherischen Lösungen schieden sich farblose Kristallblättchen des K.W. neben gelben Nadeln einer Beimengung aus. Die von diesen Nadeln durch sorgfältige Auslese abgetrennten weissen Blättchen wurden durch Ausfällen aus Äther und Aceton mittels Alkohol und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

16. Butadien. $\underset{H}{\overset{H}{C}}=\overset{H}{C}-\overset{H}{C}=\underset{H}{\overset{H}{C}}$. Das Rohprodukt wurde uns freundlichst von der I.G. zur Verfügung gestellt und zur Befreiung von Neben- und Polymerisationsprodukten in einer Hochvakuum-Stock-Apparatur fraktioniert destilliert.

I. Destillation: Ausgangsbad: $-50°$; Vorlage I: $-85°$; Vorlage II: $-185°$.

II. Destillation: Ausgangsbad: $-105°$; Vorlage I: $-110°$; Vorlage II: $-185°$.

Der Dampfdruck bei $t=-90°$ war in Übereinstimmung mit dem von der I.G. angegebenen Wert[3]). Das gereinigte Butadien wurde zur Vermeidung von Polymerisation in flüssiger Luft und im Dunkeln aufbewahrt.

17. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde in einer Schliffapparatur destilliert und im Dunkeln aufbewahrt.

---

[1]) Kuhn, R. und Winterstein, A., Helv. chim. Acta **11** (1928) 123. [2]) Rupe und Bürgin, Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 172. [3]) Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. II, 1303.

C. Experimentelle Einzelheiten der Messungen.

Die Absorptionsmessungen wurden nach der Methode des rotierenden Sektors mit einem Eisenbogen als Lichtquelle und einem Küvettensatz nach Scheibe ausgeführt; die Eichung des verwendeten Quarz-Hilger-Spektrographen geschah mit Hilfe des *Fe*-Spektrums. Die Lösungen der M.V. Butadien—Trinitrobenzol in CCl_4 wurden in einer Quarzküvette mit angeschmolzenen Quarzplatten und seitlichem Ansatzrohr untersucht (vgl. weiter unten). Die mit Lösung gefüllten Küvetten befanden sich in einem doppelwandigen Messungsrohr, das durch eine Umlaufspumpe mit einem Thermostaten in Verbindung stand. Die Temperatur wurde auf ±0·1° konstant gehalten.

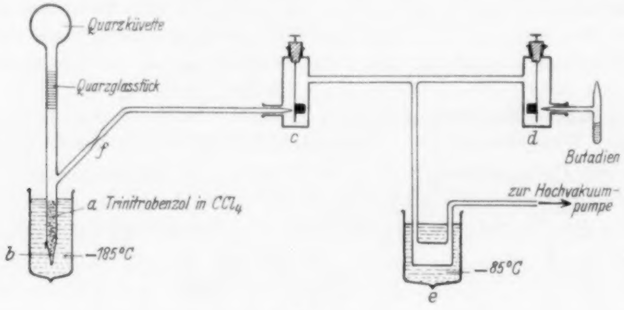


Fig. 2.

Als Lösungsmittel diente durchweg Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungen wurden eingewogen und die Konzentrationen bei den verschiedenen Temperaturen unter Berücksichtigung der Dichtekurve von CCl_4 bestimmt. Da die hier verwandten Substanzen mit Ausnahme von Butadien unter normalen Bedingungen flüssig oder fest waren, konnten sie ohne Schwierigkeiten eingewogen werden.

Für Butadien—Trinitrobenzol wurde zur Bereitung der Tetrachlorkohlenstofflösungen folgende Anordnung getroffen, die für alle solche Fälle allgemein anwendbar ist.

In die mit einem Quarzglasverbindungsstück und mit einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Ansatzrohr versehene, planparallele Quarzküvette ($d = 2$ mm) (Fig. 2) wird eine bestimmte Menge einer Trinitrobenzollösung bekannter Konzentration eingewogen. Nach dem Zuschmelzen an einer Abschmelzstelle bei *b* wurde die Küvette in der in Fig. 2 gezeichneten Weise mit der Hochvakuum-Stock-Apparatur in Verbindung gebracht und nach dem Abkühlen

in flüssiger Luft bei b[1]) und Abbrechen der Spitze mittels Abbrechhahn c auf Hochvakuum ausgepumpt. Danach wurde durch Öffnen eines an der Vakuumapparatur mit reinstem Butadien[2]) gefüllten, genau abgewogenen Röhrchens mittels Abbrechhahn d das gesamte Butadien zur Trinitrobenzollösung (a) destilliert und das Röhrchen samt abgebrochener Spitze zurückgewogen. Das Bad e von $-85°$ C diente zur Fernhaltung des Quecksilbers der Hochvakuumapparatur. Nach vollzogener Füllung konnte die Küvette bei f abgeschmolzen werden.

Zur Vermeidung einer Polymerisation wurde vor der eigentlichen Messung möglichst im Dunkeln gearbeitet. Um eine Kontrolle darüber zu haben, ob während der optischen Messungen eine photochemische Umsetzung erfolgt war, wurde während der Absorptionsmessungen dauernd kontrolliert, ob mit der Zeit optische Veränderungen festzustellen waren. Es zeigte sich, dass dies innerhalb der Versuchsdauer nicht der Fall war.

Es wurde darauf gehalten, dass die zu untersuchenden Substanzen möglichst wenig dem Lichte ausgesetzt wurden. Um während der Absorptionsmessungen an den M.V. optische Zersetzungen, die vor allem durch das photochemisch besonders wirksame kurzwellige Ultraviolett verursacht werden können, zu verhüten, wurden stets Filterlösungen in den Strahlengang vor die Messküvette gebracht. Als Filter wurde je nach dem Messgebiet, das in der Regel in dem Spektralbereich von 3700 bis 5500 Å lag, Lösungen von

1. s-Trinitrobenzol in CCl_4 ($c = 0{\cdot}013$ Mol/Liter)
2. Stilben in CCl_4 ($c = 0{\cdot}05$,,)
3. Diphenylbutadien in CCl_4 ($c = 0{\cdot}05$,,)
4. Natriumnitrit in Wasser ($c = 0{\cdot}3$,,)

in einer Schichtdicke von 2·5 cm verwandt.

Die Brauchbarkeit der angegebenen Konzentrationen wurde spektrographisch ermittelt. Es wurde darauf geachtet, dass die Absorption der Filterlösungen auf keinen Fall in das der Messung zugrunde liegende Absorptionsgebiet hineinreichte. Die Filter wurden nach jeder Messreihe erneuert.

---

[1]) Da bei dünnen Küvetten die Gefahr des Springens besteht, darf die Lösung in der Quarzküvette nicht einfrieren. [2]) Vgl. S. 313, Nr. 16.

D. Messergebnisse.

In den Tabellen 1 bis 3 sind für eine Reihe von M.V. des Trinitrobenzols (B) mit den Kohlenwasserstoffen (A): Styrol, Stilben, Tolan, Phenylbutadien-1,3, Diphenylbutadien-1,4, Diphenylbuten-1, Diphenylbutadiin, Diphenylhexadien-1,5, Diphenylhexatrien-1,3,5, Äthylbenzol, Phenylacetylen, Allylbenzol, Dibenzyl, Butadien und Dibenzylbutadien[1]), die zur Messung verwandten Konzentrationen c_{0A} an Kohlenwasserstoff und c_{0B} an Trinitrobenzol in CCl_4 als Lösungsmittel in Mol/Liter, die Temperatur in $^\circ K$, die bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen $q_m = -\varepsilon_I/\varepsilon_{II}$ und die Bindungswärmen U_m in kcal/Mol mit ihren mittleren Fehlern (vgl. S. 309) angegeben. In Tabelle 1 sind ausserdem für die in Anm. 2, S. 306 genannten M.V. Acenaphthen-Trinitrobenzol in $C_2H_2Cl_4$ als L.M. die Messdaten aufgeführt.

Tabelle 1.

1. Acenaphthen-Trinitrobenzol in $C_2H_2Cl_4$.

	$T_I = 313°$	$T_{II} = 283°$	
c-Acenaphten	0·1148	0·1180	$U = 2·50 \pm 0·04$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·0106	0·0109	

λ	5230	5220	5210	5200	5190	5180	5170	5160	5150
q	1·68	1·61	1·60	1·61	1·61	1·66	1·66	1·64	1·60
λ	5140	5130							
q	1·57	1·58							

$q_m = 1·62 \pm 0·01$

Tabelle 2.

2a. Styrol—Trinitrobenzol in CCl_4.

	$T_I = 314°$	$T_{II} = 281°$	
c-Styrol	0·2727	0·2812	$U = 1·81 \pm 0·11$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·00555	0·00573	

λ	4030	4020	4010	4000	3990	3980	3970	3960	3950
q	1·30	1·37	1·52	1·56	1·64	1·62	1·50	1·56	1·41
λ	3940	3930	3920	3910					
q	1·54	1·60	1·43	1·51					

$q_m = 1·50 \pm 0·03$

[1]) Die M.V. des Trinitrobenzols mit Äthylbenzol, Allylbenzol, Dibenzylbutadien und Butadien sind bis jetzt nicht im krist. Zustand isoliert worden; auf ihre Existenz in Lösungen kann aber auf Grund der Veränderung im Absorptionsspektrum beim Lösen der Molekülkomponenten in einem indifferenten, nicht absorbierenden L.M. geschlossen werden.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

2b. Stilben—Trinitrobenzol in CCl_4.

	$T_I = 318°$	$T_{II} = 288°$
c-Stilben	0·0674	0·0690
c-Trinitrobenzol	0·0154	0·0157

$U = 3·21 \pm 0·04$ kcal

λ	4800	4788	4775	4763	4750	4738	4725	4712	4700
q	1·79	1·83	1·76	1·70	1·80	1·79	1·79	1·77	1·81

$q_m = 1·78 \pm 0·01$

2c. Tolan—Trinitrobenzol in CCl_4.

	$T_I = 315°$	$T_{II} = 282°$
c-Tolan	0·0275	0·0284
c-Trinitrobenzol	0·00454	0·00469

$U = 2·07 \pm 0·04$ kcal

λ	4040	4030	4020	4010	4000	3990	3980	3970	3960
q	1·53	1·54	1·58	1·59	1·58	1·58	1·66	1·61	1·57
λ	3950	3940	3930	3920					
q	1·55	1·54	1·54	1·47					

$q_m = 1·57 \pm 0·01$

2d. Phenylbutadien—Trinitrobenzol in CCl_4.

Lösung (1).	$T_I = 308°$	$T_{II} = 283°$
c-Phenylbutadien	0·0213	0·0219
c-Trinitrobenzol	0·00860	0·00883

$U = 2·06 \pm 0·08$ kcal

λ	4260	4250	4240	4230	4220	4210	4200	4190	4180
q	1·43	1·45	1·47	1·45	1·42	1·42	1·44	1·46	1·48
λ	4170	4160	4150	4140	4130	4120	4110	4100	4090
q	1·52	1·53	1·46	1·41	1·40	1·38	1·38	1·38	1·34
λ	4080	4070							
q	1·30	1·30							

$q_m = 1·42 \pm 0·014$

Lösung (2).	$T_I = 308°$	$T_{II} = 283°$
c-Phenylbutadien	0·0256	0·0263
c-Trinitrobenzol	0·00949	0·00974

$U = 2·24 \pm 0·07$ kcal

λ	4270	4260	4250	4240	4230	4220	4210	4200	4190
q	1·47	1·41	1·40	1·37	1·37	1·38	1·42	1·44	1·50
λ	4180	4170	4160	4150	4140	4130	4120	4110	4100
q	1·50	1·53	1·55	1·56	1·56	1·51	1·52	1·44	1·44
λ	4090								
q	1·45								

$q_m = 1·46 \pm 0·015$

$U_m = 2·15 \pm 0·17$ kcal.

2e. Diphenylbutadien—Trinitrobenzol in CCl_4.

	$T_I = 315°$	$T_{II} = 298°$
c-Diphenylbutadien	0·00579	0·00585
c-Trinitrobenzol	0·0116	0·0117

$U = 2·88 \pm 0·06$ kcal

λ	4675	4625	4575	4525	4475	4425	4375	4325	4275
q	1·31	1·34	1·34	1·34	1·37	1·37	1·34	1·32	1·30
λ	4250	4175	4150	4125					
q	1·30	1·30	1·32	1·34					

$q_m = 1·33 \pm 0·01$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

2f. Diphenylbutadiin—Trinitrobenzol in CCl_4.

Lösung (1).

	$T_I = 313°$	$T_{II} = 283°$	
c-Diphenylbutadiin . .	0·0890	0·0916	$U = 1·83 \pm 0·02$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·00856	0·00881	

λ	4240	4230	4220	4210	4200	4190	4180	4170	4160
q	1·46	1·46	1·46	1·44	1·43	1·41	1·42	1·47	1·48
λ	4150	4140							
q	1·44	1·43							

$q_m = 1·45 \pm 0·005$

Lösung (2).

	$T_I = 315°$	$T_{II} = 282°$	
c-Diphenylbutadiin . .	0·0717	0·0739	$U = 1·84 \pm 0·06$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·00704	0·00726	

λ	4170	4160	4150	4140	4130	4120	4110	4100	4090
q	1·56	1·53	1·52	1·56	1·54	1·50	1·45	1·41	1·46

$q_m = 1·50 \pm 0·02$

$U_m = 1·85 \pm 0·04$ kcal.

2g. Diphenylbuten-1—Trinitrobenzol in CCl_4.

Lösung (1).

	$T_I = 318°$	$T_{II} = 288°$	
c-Diphenylbuten-1 . .	0·4888	0·5003	$U = 1·44 \pm 0·06$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·0187	0·0192	

λ	4500	4490	4480	4470	4460	4450	4440	4430	4420
q	1·27	1·30	1·30	1·26	1·37	1·37	1·34	1·37	1·35
λ	4410								
q	1·36								

$q_m = 1·33 \pm 0·014$

Lösung (2).

	$T_I = 318°$	$T_{II} = 288°$	
c-Diphenylbuten-1 . .	0·5400	0·5527	$U = 1·50 \pm 0·06$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·00734	0·00752	

λ	4380	4370	4360	4350	4340	4330	4320	4310	4300
q	1·40	1·38	1·40	1·32	1·31	1·35	1·33	1·30	1·30

$q_m = 1·34 \pm 0·014$

$U_m = 1·47 \pm 0·09$ kcal.

2h. Diphenylhexadien-1,5—Trinitrobenzol in CCl_4.

	$T_I = 325°$	$T_{II} = 295°$	
c-Diphenylhexadien . .	0·00764	0·00776	**$U = 1·61 \pm 0·11$ kcal**
c-Trinitrobenzol . . .	0·0153	0·0155	

λ	4180	4170	4160	4150	4140	4130	4120	4110	4100
q	1·36	1·37	1·42	1·47	1·48	1·38	1·27	1·25	1·25
λ	4090	4080	4070	4060	4050				
q	1·26	1·31	1·36	1·26	1·20				

$q_m = 1·33 \pm 0·023$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

2i. Diphenylhexatrien—Trinitrobenzol in CCl_4.

	$T_I = 310°$	$T_{II} = 288°$	
c-Diphenylhexatrien .	0·00368	0·00376	$U = 2·45 \pm 0·02$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·00734	0·00749	

λ	4550	4525	4500	4475	4450	4425	4400	4375	4350	
q	1·40	1·40	1·40	1·41	1·42	1·43	1·42	1·41	1·42	$q_m = 1·41 \pm 0·003$
λ	4325	4300	4275							
q	1·42	1·42	1·40							

Tabelle 3.

3a. Äthylbenzol—Trinitrobenzol in CCl_4.

	$T_I = 313°$	$T_{II} = 283°$	
c-Äthylbenzol	0·1414	0·1455	$U \geqq R\,T$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·00506	0·00520	

Messgebiet: $\lambda = 3600$ bis 4000 Å.

3b. Phenylacetylen—Trinitrobenzol in CCl_4.

Lösung (1).	$T_I = 316°$	$T_{II} = 281°$	
c-Phenylacetylen . . .	0·2776	0·2867	$U \geqq R\,T$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·00574	0·00593	

Messgebiet: $\lambda = 3600$ bis 4000 Å.

Lösung (2).	$T_I = 316°$	$T_{II} = 281°$	
c-Phenylacetylen . . .	0·1938	0·2001	$U \geqq R\,T$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·00527	0·00544	

Messgebiet: $\lambda = 3550$ bis 3950 Å.

3c. Allylbenzol—Trinitrobenzol in CCl_4.

	$T_I = 316°$	$T_{II} = 281°$	
c-Allylbenzol	0·3062	0·3162	$U \geqq R\,T$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·00683	0·00705	

Messgebiet: $\lambda = 3550$ bis 3900 Å.

3d. Dibenzyl—Trinitrobenzol in CCl_4.

	$T_I = 321°$	$T_{II} = 291°$	
c-Dibenzyl	0·2909	0·2967	$U \geqq R\,T$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·0146	0·0149	

Messgebiet: $\lambda = 3500$ bis 4000 Å.

3e. Butadien—Trinitrobenzol in CCl_4.

	$T_I = 295°$	$T_{II} = 275°$	
c-Butadien	1·890	1·839	$U \geqq R\,T$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·00860	0·00837	

Messgebiet: $\lambda = 3350$ bis 3400 Å.

3f. Dibenzylbutadien—Trinitrobenzol in CCl_4.

	$T_I = 318°$	$T_{II} = 288°$	
c-Dibenzylbutadien . .	0·0803	0·0822	$U \geqq R\,T$ kcal
c-Trinitrobenzol . . .	0·0187	0·0192	

Messgebiet: $\lambda = 4100$ bis 4350 Å.

Tabelle 4. Bindungsenergien von Molekülverbindungen zwischen *s*-Trinitrobenzol und Phenyl- bzw. Diphenyl-K.W.

M.V. des Trinitrobenzols mit	Konstitution des Kohlenwasserstoffs	U in kcal
1. Benzol	⬡	$\geqq RT$ [1])
2. Butadien	*H H* *C=C−C=C* *H H H H*	$\geqq RT$
	a) K.W. mit Benzylbindung	
1. Äthylbenzol	⬡ CH_2-CH_3	$\geqq RT$
2. Allylbenzol	*H* ⬡ $CH_2-C=CH_2$	$\geqq RT$
3. Dibenzyl [2])	⬡ CH_2-CH_2 ⬡	$\geqq RT$ [2])
4. Dibenzylbutadien	*H H H H* ⬡ $CH_2-C=C-C=C-CH_2$ ⬡	$\geqq RT$
	b) K.W. mit Phenyläthylenbindung	
1. Styrol	*H* ⬡ $C=CH_2$	1·81 ± 0·11
2. Stilben [2])	*H H* ⬡ *C=C* ⬡	3·21 ± 0·04 [2])
3. Phenylbutadien	*H H H* ⬡ $C=C-C=CH_2$	2·15 ± 0·17
4. Diphenylbutadien	*H H H H* ⬡ *C=C−C=C* ⬡	2·88 ± 0·06
5. Diphenylbuten-1	*H H H H* ⬡ *C=C−C−C* ⬡ *H H*	1·47 ± 0·09
6. Diphenylhexatrien	*H H H H H H* ⬡ *C=C−C=C−C=C* ⬡	2·45 ± 0·02
7. Diphenylhexadien	*H H H H H H* ⬡ *C=C−C−C−C=C* ⬡ *H H*	1·61 ± 0·11
	c) K.W. mit Phenylacetylenbindung	
1. Phenylacetylen	⬡ *C≡CH*	$\geqq RT$
2. Tolan [2])	⬡ *C≡C* ⬡	2·07 ± 0·04 [2])
3. Diphenylbutadiin	⬡ *C≡C−C≡C* ⬡	1·83 ± 0·02

[1]) Bezüglich des $\geqq$ vgl. S. 310. [2]) Die in dieser Tabelle angegebenen U-Werte für Dibenzyl, Stilben und Tolan differieren von den in meiner früheren Arbeit angegebenen Werten (Z. physik. Chem. (B) **27** (**1934**) **161**, **473**), da wir in dieser Arbeit eine andere, uns besser erscheinende Fehlerberechnung zugrunde gelegt haben (vgl. S. 309 u. f.).

I. Empirische Befunde.

Es sei nochmals hervorgehoben, dass die bisher bekannten M.V. der Diphenyl-Kohlenwasserstoffe mit Trinitrobenzol im Komponentenverhältnis 1:2 kristallisieren. Die M.V. sind aber, wie auf optischem Wege gezeigt werden konnte, in genügend verdünnten Lösungen soweit zerfallen, dass man optisch nur die Wärmetönung des Vorganges $A + B \rightleftarrows AB$ bestimmt[1]).

Vergleicht man die in Tabelle 4 aufgeführten U-Werte, dann ist es auffallend, dass trotz konstitutiver Ähnlichkeit der Kohlenwasserstoffkomponenten die M.V. mit Trinitrobenzol recht unterschiedliche Werte der Bindungsenergien aufweisen. Aus den Daten der Tabelle ergibt sich, dass die Verknüpfungsart zwischen Phenylkern und aliphatischer Kette sich massgeblich auf die B.E. auswirkt. So haben sämtliche M.V. der K.W. mit Benzylbindung eine Bindungsenergie $U \geqq RT$ kcal[2])[3]). In offensichtlichem Gegensatz hierzu stehen die M.V. der K.W., bei denen ein oder beide Phenylkerne unmittelbar an eine oder an ein System von konjugierten Doppel- bzw. Dreifachbindungen gebunden sind (z. B. die K.W. Styrol, Stilben, Tolan, Diphenylbutadien, Diphenylbutadiin usw.). Wir stellen fest, dass

a) die Bindungsenergien der M.V. und K.W. mit Phenyläthylen- und Phenylacetylenbindungen grösser sind als die der K.W. mit Benzylbindungen,

b) bei den K.W. mit Phenyläthylen- bzw. Phenylacetylenbindung die Einheitlichkeit in den U-Werten, wie wir sie bei den Benzylverbindungen antreffen, verschwunden ist. Die Bindungsenergien schwanken zwischen 1·5 kcal und 3·2 kcal.

1) Briegleb, G. und Kambeitz, J., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 161, 473. 2) Da im folgenden nur M.V. mit Trinitrobenzol besprochen werden, soll der Einfachheit halber lediglich die K.W.-Komponente genannt werden. 3) Die kleine B.E. der K.W. mit Benzylbindung erklärt auch die von Bruni und Tornani (Gazz. chim. Ital. **34**, II (1904) 474 und **35**, II (1905) 304 an den M.V. der Phenoläther mit ungesättigten Seitenketten und von R. Kuhn und A. Winterstein an den M.V. der Diphenylpolyene gefundenen Gesetzmässigkeiten, denen zufolge die K.W. mit Benzylgruppierung keine im kristallisierten Zustand isolierbaren M.V. geben. Das Dibenzyl galt als Ausnahme von dieser Regel. Jedoch hat es laut Tabelle einen kleinen U-Wert. Die Fähigkeit einer M.V., aus einer Lösung in Kristallen auszufallen, braucht keineswegs einfach mit der Wärmetönung ihrer in homogenen Lösungen erfolgenden Bildung zusammenzuhängen, sondern ist auch eine Frage der Gitterenergie. Bei unseren theoretischen Betrachtungen ist jedenfalls die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekularkomponenten massgebend, nicht die Möglichkeit, die M.V. in wohldefinierten Kristallen zu bekommen oder nicht.

Bedeutung einer $C_6H_5\overset{H}{C}=\overset{H}{C}$- bzw. $C_6H_5\ C\equiv C$-Bindung.

Das Anwachsen der Bindungswärmen beim Übergang von einer Benzylanordnung zu einer solchen, bei der ein Phenylkern mit einer oder einem System von ungesättigten konjugierten Bindungen verbunden ist, geht aus dem Vergleich folgender M.V. hervor:

Butadien-Trinitrobenzol	$U \geqq RT$ kcal,
Benzol-Trinitrobenzol	$U \geqq RT$ kcal,
Phenylbutadien-Trinitrobenzol	$U = 2{\cdot}15$ kcal.

Während sowohl Butadien als auch Benzol innerhalb der Messfehler übereinstimmende Werte ergeben, steigt bei einer Kombination der beiden Kohlenwasserstoffe zum Phenylbutadien der U-Wert der M.V. erheblich an.

Die Dreifachbindung verhält sich analog wie die Doppelbindung, was aus dem Vergleich der U-Werte der M.V. von Stilben, Tolan, Diphenylbutadien und Diphenylbutadiin mit den M.V. von Dibenzyl bzw. Dibenzylbutadien hervorgeht. Über den Vergleich der M.V. des Phenylacetylens und Äthylbenzols lässt sich nichts aussagen, da etwaige Unterschiede in den Bindungsenergien innerhalb der Messfehler liegen. Die Absolutwerte der Bindungsenergien der M.V. der K.W. mit Dreifachbindungen sind kleiner als die Bindungsenergien der entsprechenden M.V. der K.W. mit Doppelbindungen.

Einfluss des Baues der aliphatischen Kette.

Die Tabelle 4 zeigt weiterhin — wie schon oben betont — dass im Gegensatz zu den K.W. mit Benzylanordnung die U-Werte der K.W. mit einer Doppel- bzw. Dreifachbindung in unmittelbarer Nachbarschaft zum Phenylkern je nach dem Bau der aliphatischen Kette grosse Schwankungen aufweisen. Geringfügige konstitutive Änderungen, wie Verlängerung der Kette, partielle Hydrierung konjugierter Doppelbindungen usw. rufen zum Teil starke Änderungen in den Bindungsenergien hervor. Wird durch partielle Hydrierung die Konjugation einer ungesättigten Kette, die aber noch mit mindestens einem Phenylkern in „Konjugation" steht[1]) unterbrochen, so ist dies mit einem Absinken der Bindungsenergie verbunden. Vergleiche Diphenylhexatrien mit Diphenylhexadien und Diphenylbutadien mit Diphenylbuten-1.

[1]) Ist dies nicht der Fall, dann liegt eine Benzylverbindung vor.

Einfluss des zweiten Phenylkerns.

Interessant ist der Sprung in den U-Werten beim Übergang von Mono- zu Diphenylkohlenwasserstoffen, z. B.:

Styrol-Stilben
Phenylacetylen-Tolan
Phenylbutadien-Diphenylbutadien.

Dieser Sprung ist nur dann festzustellen, wenn die Phenylkerne durch eine oder mehrere konjugierte Doppel- oder Dreifachbindungen verknüpft sind.

II. Theoretische Deutung der Messergebnisse.

Zur Deutung des Mechanismus der „Nebenvalenzkräfte" in den M.V. der Polyenkohlenwasserstoffe mit polaren Molekülen ist es unerlässlich, einiges über den Ladungsaufbau dieser Kohlenwasserstoffe zu sagen.

1. Über p- und σ-Elektronen (E. Hückel loc. cit.)[1].

Die Bindungen des Benzolkerns bestehen aus sechs einfachen σ-$C \cdot C$- und sechs einfachen σ-$C \cdot H$-Bindungen, die insgesamt — da jede Bindung durch ein Elektronenpaar erzeugt wird — 24 Elektronen benötigen. Die dann noch von den im ganzen zur Verfügung stehenden 30 Valenzelektronen übrigbleibenden 6 Elektronen sind nicht lokalisiert, sondern gleichmässig über alle Benzolbindungen verteilt. Sie werden als (p)-Elektronen bezeichnet und bilden eine in sich abgeschlossene Elektronengruppe (Ladungswolke).

Ein konjugiertes Doppelbindungssystem z. B. im Butadien

$$\begin{matrix} H & H & H & H \\ C & = C - & C & = C \\ H & & & H \\ {\scriptstyle 1} & {\scriptstyle 2} & {\scriptstyle 3} & {\scriptstyle 4} \end{matrix}$$

besteht aus drei σ-$C \cdot C$ und sechs σ-$C \cdot H$-Bindungen, also aus (6 + 12) Elektronen. Die noch restlichen vier Elektronen können nach Hückel nur als bedingt lokalisiert betrachtet werden. Sie stehen in Austauschwechselwirkung miteinander und beteiligen sich in gewissem Grade noch an der mittleren $\underset{2}{C} \cdot \underset{3}{C}$-Bindung. Jedoch hat die mittlere Ladungsdichte der p-Wolke des gesamten konjugierten Systems bei $\underset{1}{C} = \underset{2}{C}$ und $\underset{3}{C} = \underset{4}{C}$ ein Maximum.

Bei Verknüpfung eines konjugierten Systems mit einem Phenylkern, z. B. im Phenylbutadien tritt eine Wechselwirkung der p-Elek-

[1]) Vgl. auch Briegleb, G., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 58.

tronen des Phenylkerns und der konjugierten aliphatischen Kette ein. Bei den Diphenylpolyenen, z. B. den Diphenylbutadien

$$\cdot\underset{7}{C}=\underset{8}{C}-\underset{9}{C}=\underset{10}{C}\cdot$$

treten die p-Elektronen der beiden Phenylkerne und der konjugierten Kette miteinander in Wechselwirkung. Die Ladungsdichte des gesamten Systems ist aber bei weitem nicht gleichmässig über das ganze Molekül verteilt, wie etwa bei einer Verknüpfung zweier aromatischer Kerne in den kondensierten aromatischen Ringsystemen. Bei den Diphenylpolyenen ist die Ladungsdichte der p-Elektronen in den Phenylkernen am grössten. In der konjugierten Kette, etwa des Diphenylbutadiens, ist, wie im freien Butadien, die Ladungsdichte zwischen den Kohlenstoffatomen 7, 8 und 9, 10 grösser als zwischen den C-Atomen 8, 9. Jedoch tragen die p-Elektronen auch zur $\underset{8}{C}-\underset{9}{C}$-Bindung zwischen den „Doppelbindungen" und zur $\underset{6}{C}\cdot\underset{7}{C}$- bzw. $\underset{10}{C}\cdot\underset{11}{C}$-Bindung der aliphatischen Kette mit dem Phenylkern bei.

Bezüglich der Wechselwirkung der p-Elektronen des Phenylkerns mit denen der aliphatischen Kette lässt sich sagen, dass diese nur so lange vorhanden ist, als die Phenylkerne in lückenloser Konjugation zur aliphatischen Kette stehen; dasselbe gilt für die Austauschwechselwirkung der p-Elektronensysteme der beiden Phenylkerne in den Diphenylpolyenen, die nur dann vorhanden ist, wenn die Phenylkerne miteinander in lückenloser Konjugation stehen. Der Zusammenhalt der p-Elektronen wird schon durch eine CH_2-Gruppe zwischen den Doppelbindungen der aliphatischen Kette oder zwischen dem Phenylkern und der aliphatischen Kette unterbrochen.

2. Die Konfiguration der Molekülverbindungen.

Zur Deutung der Abhängigkeit der Bindungsenergien von der Konstitution der Kohlenwasserstoffkomponente ist es weiterhin erforderlich, zu erwägen, wo sich das Trinitrobenzol an den K.W. anlagert. Es gibt zwei Möglichkeiten: 1. Anlagerung an den Phenylkern des K.W. und 2. Anlagerung an die aliphatische Kette. Es wird die Konstellation die stabilste sein, die das grösste Minimum der potentiellen Energie bzw. die grösste Bindungsenergie aufweist. Für eine Anlagerung an den Phenylkern sprechen folgende Tatsachen:

a) Nach den präparativen Erfahrungen von BRUNI[1]) „wird die Fähigkeit, Nitroverbindungen zu addieren, vom Benzolkern in erster Linie bedingt. Die Zahl der Moleküle der Nitroverbindungen, die von einem aromatischen Stoff addiert werden können, ist im Grenzfalle gleich der der unabhängigen Benzolkerne, die er enthält. Kohlenwasserstoffe mit mehrkernigen kondensierten Molekeln scheinen nur eine Molekel Nitrokörper addieren zu können". Zu den gleichen Ergebnissen kommen R. KUHN und A. WINTERSTEIN[2]), nach deren Befunden die M.V. der von ihnen untersuchten Diphenylpolyene mit Trinitrobenzol unbeachtet der Länge und der Konstitution der Kette zwischen den Phenylkernen stets im Komponentenverhältnis 1:2 auftreten.

b) Die theoretische Berechnung[3]) (vgl. S. 326, 3) der Bindungsenergien für alle möglichen Konstellationen der Molekülkomponenten zueinander ergibt:

α) dass eine Anlagerung am Phenylkern am stabilsten ist.

β) dass die Kernebene des Trinitrobenzols zu der Phenylkernebene des K.W. parallel gelagert ist.

Dies ist eine Konfiguration, bei der alle polaren Gruppen des Dipolmoleküls zu allen polarisierbaren Bindungen des K.W. einen möglichst geringen Abstand haben.

c) Die röntgenographischen Untersuchungen von HERTEL und Mitarbeitern[4]) ergeben z. B. für die M.V. Stilben-(Trinitrobenzol)$_2$ eine Gitterstruktur, bei der sich die Nitrogruppen in möglichst unmittelbarer Nachbarschaft zu den Ringkohlenwasserstoffatomen befinden.

Zusammenfassend ist also zu sagen, dass sich die Nitrokomponente an den Phenylkern anlagert, so dass dessen Kernebene parallel zur Ringebene der Nitrokörper orientiert ist. In verdünnten Lösungen in indifferenten L.M., in denen die M.V. im Molverhältnis 1:1 existieren, kann der Fall eintreten, dass der Nitrokörper die Auswahl zwischen zwei verschiedenartig mit der aliphatischen Kette verknüpften Phenylkernen hat. Er wird sich dann vorzugsweise an denjenigen Kern anlagern, mit dem eine grösste gegenseitige Wechselwirkung möglich ist. Dies zeigt sich sehr anschaulich bei der M.V. 1,4-Diphenylbuten-1-*s*-Trinitrobenzol. Die Bindungsenergie $U = 1{\cdot}47$ kcal

[1]) BRUNI, G., Chem.-Ztg. **30** (1906) 568. [2]) KUHN, R. u. WINTERSTEIN, A., Helv. chim. Acta **11** (1928) 123. [3]) BRIEGLEB, G., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 58. [4]) HERTEL, E. und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 59; **11** (1930) 77, 91; **13** (1931) 387; **15** (1932) 79.

zeigt, dass sich der Nitrokörper nicht an II, sondern, wie in der Skizze angedeutet, an I anlegt.

NO_2 NO_2 NO_2

H H H H
—C—C—C=C—
H H
II I

Der U-Wert ist analog dem von Styrol. Würde eine Anlagerung an II stattfinden, dann müsste nach dem bei Benzyl- bzw. bei Dibenzylbutadien oder Äthylbenzol gemessenen Bindungsenergien ein wesentlich kleinerer Wert, nämlich $U \geqq RT$ resultieren (vgl. S. 320).

3. Bindungsmechanismus der polaren Komponente am Phenylkern.

Wie sich aus den obigen Ausführungen ergibt, lagert sich in den M.V. der Phenyl- und Diphenylkohlenwasserstoffe die polare Komponente an den Phenylkern des K.W. an. Wir führen die Bindung zwischen der polaren Komponente und dem K.W. wie bei den M.V. der kondensierten aromatischen K.W. mit polaren Molekülen[1]) zur Hauptsache auf einen Induktionseffekt zurück. Dieser besteht darin, dass durch die polaren Gruppen etwa des Trinitrobenzols 1. die σ-Bindungen des Phenylkerns und 2. die p-Wolke des Phenylkerns aufpolarisieren[2]). Wir bezeichnen diesen Bindungstyp der allgemein bei M.V. polarer Moleküle mit ungesättigten K.W. auftritt als „Induktionsbindung".

4. Störungsausbreitungseffekt.

Die Induktionsenergie nimmt mit der Entfernung ganz erheblich ab, sie geht mit $1/r^6$. Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, dass sich das Trinitrobenzol an einen Phenylkern des K.W. anlagert: $U_{\text{Äthylbenzol}}$ [illegible]hezu gleich U_{Dibenzyl}. Die Reichweite der Kraftfelder der NO_2-Dipole ist zu gering, um noch im zweiten Phenylkern Momente von massgeblicher Grösse zu induzieren. Diese Forderung ist in der Tat innerhalb der Versuchsfehler erfüllt (Tabelle 4, S. 320).

---

[1]) Briegleb, G. und Schachowskoy, Th., Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 255. Briegleb, G. und Kambeitz, J., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 251; **27** (1934) 11. Briegleb, G., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 63; **31** (1936) 58. [2]) Vgl. Anm. 1, S. 305.

Die U-Werte der M.V. von Stilben und Tolan stehen jedoch mit dem obigen Ergebnis in offensichtlichem Gegensatz. Die Bindungsenergie sowohl der M.V. des Stilbens, als auch die des Tolans ist erheblich grösser als diejenige des Dibenzyls, obwohl die beiden Phenylkerne bei den genannten drei K.W. räumlich nahezu gleich weit voneinander entfernt sind. Vergleicht man die U-Werte von Äthylbenzol mit Styrol bzw. Phenylacetylen, so sieht man, dass die unmittelbare Nachbarschaft einer Doppelbindung nur eine kleine Vergrösserung von U zur Folge hat. Der wesentlich grössere Sprung der Bindungsenergie beim Übergang von Dibenzyl zu Stilben bzw. Tolan muss infolgedessen auf die Anwesenheit des zweiten Phenylkerns zurückgeführt werden, obwohl in diesem, infolge der grossen Entfernung vom induzierenden Trinitrobenzolmolekül, keine Induktionswirkung mehr ausgeübt werden. Dieser Sprung kommt jedoch nur dann zustande, wenn beide Phenylkerne unmittelbar durch eine Doppel- oder Dreifachbindung miteinander verknüpft sind.

Die Tatsache, dass der Phenylkern II unter Vermittlung einer ungesättigten „Brücke" gewissermassen etwas von einer am Kern I angreifenden Störung „merkt", so dass er seinerseits noch einen Beitrag zur Bindungsenergie liefert, kann ohne weiteres erklärt werden, wenn man von den oben kurz beschriebenen, von HÜCKEL entwickelten Vorstellungen über den Ladungsaufbau in ungesättigten K.W. ausgeht.

Die durch die Induktionswirkung des Dipolmoleküls in der p-Elektronenwolke des Phenylkerns I hervorgerufene Störung kann durch die vermittelnde Wirkung der freien Elektronen der Doppel- oder Dreifachbindung bzw. der konjugierten Doppel- oder Dreifachbindungen auf den Phenylkern II übertragen werden, so dass sich in der dem ganzen Molekül gemeinsamen „p-Elektronenwolke"[1]) unter Wirkung des Dipolmoleküls eine neue Ladungsverteilung einstellt.

Auf einen ganz analogen Effekt ist auch die Erhöhung der Bindungsenergie beim Übergang von Allylbenzol zu Phenylbutadien zurückzuführen. Die kleine Bindungsenergie der M.V. des Allylbenzols zeigt, dass die $C=C$-Bindung in 3, 4 - Stellung vom Phenylkern zu entfernt ist, als dass noch in ihr Momente durch das am Phenylkern angelagerte Trinitrobenzol induziert werden könnten. Dagegen ist die

[1]) HÜCKEL, E., loc. cit. Nähere Einzelheiten über die physikalischen Vorgänge und die Bedeutung nicht lokalisierter Bindungselektronen bei den Induktionsbindungen in M.V. ungesättigter K.W. vgl. BRIEGLEB, G., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 58.

erhöhte Bindungsenergie des Phenylbutadiens gegenüber Allylbenzol und Styrol darauf zurückzuführen, dass die zweite Doppelbindung mit dem Phenylkern in Konjugation steht, wodurch eine Austauschwechselwirkung der freien p-Elektronen der konjugierten Kette und des Phenylkerns und damit eine Störungsausbreitung gewährleistet ist. Über den „Störungsausbreitungseffekt" lassen sich auf Grund der Bindungsenergien der Molekülverbindungen folgende zusammenfassende Angaben machen.

Störungsausbreitung bei lückenloser Konjugation.

Der Störungsausbreitungseffekt ist an den M.V. der Phenyl- bzw. Diphenylkohlenwasserstoffe zu beobachten, wenn die Phenylkerne in lückenloser Konjugation stehen mit einer Doppel- oder Dreifachbindung bzw. mit einem System konjugierter Doppel- oder Dreifachbindungen. Man sieht dies z. B. am Vergleich der U-Werte der Molekülverbindungen von Styrol (1·81 kcal) und Allylbenzol ($\geqq RT$), Phenylacetylen $\geqq RT$ und Tolan (2·07 kcal), Phenylbutadien (2·15 kcal) und Diphenylbutadien (2·88 kcal), Diphenylbuten-1 (1·47 kcal) und Stilben (3·21 kcal) (vgl. auch den folgenden Abschnitt).

Störungsausbreitung bei Unterbrechung der Konjugation.

Eine Störungsausbreitung über das gesamte Molekül findet nur dann statt, wenn die ungesättigte konjugierte Kette dem Phenylkern oder bei Diphenylpolyenen beiden Phenylkernen unmittelbar benachbart ist — d. h. nur in diesen Fällen kann der nicht direkt vom Dipolmolekül induzierte Molekülrest einen Beitrag zur Bindungsenergie liefern. Eine Störungsausbreitung ist infolgedessen z. B. beim Dibenzylbutadien nicht möglich, wie der sehr kleine U-Wert der M.V. gegenüber dem der M.V. von Diphenylbutadien zeigt. Im gleichen Sinne verhindert die Unterbrechung der Konjugation in der ungesättigten aliphatischen Kette eine Ausbreitung der durch die Anlagerung von Trinitrobenzol an einem Phenylkern bewirkten, in dieser zunächt lokalisierten Störung. Dies veranschaulichen die Unterschiede der Bindungsenergien der M.V. des Allylbenzols und Styrols bzw. Phenylbutadiens sowie der M.V. des Diphenylhexatriens und des Diphenylhexadiens und schliesslich der M.V. des Diphenylbutadiens und des Diphenylbuten-1. Da bei partieller Hydrierung der konjugierten Kette der Phenylkern II bei der Wechselwirkung

zwischen Trinitrobenzol und Phenylkern I keinen Einfluss mehr auf die B.E. hat, müssten die B.E. der M.V. von Styrol, Diphenylbuten und Diphenylhexadien übereinstimmen. Die Tatsache, dass nun die M.V. des Diphenylbuten-1 und des Diphenylhexadiens gegenüber Styrol etwas kleinere U-Werte ergeben, ist erklärlich, da infolge der Substitution eines H-Atoms der CH_2-Gruppe des Styrols durch den $C_6H_5-CH_2-CH_2$-Rest bzw. $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_2$-Rest ein sterischer Einfluss zu erwarten ist[1]).

Störungsausbreitung durch Dreifachbindungen.

Der Vergleich der U-Werte der M.V. von Tolan mit Stilben und Diphenylbutadiin mit Diphenylbutadien zeigt, dass der Störungsausbreitungseffekt durch eine bzw. zwei konjugierte Doppelbindungen leichter stattfindet als durch eine bzw. zwei konjugierte Dreifachbindungen.

Störungsausbreitungseffekt und Kettenlänge.

Der Störungsausbreitungseffekt klingt mit Längerwerden der konjugierten Kette ab, wie die abnehmenden U-Werte der M.V. in der Reihenfolge Stilben, Diphenylbutadien und Diphenylhexatrien bzw. Tolan und Diphenylbutadiin deutlich zeigen.

Das Verhalten von Diphenyl.

Beim Diphenyl ($U = 1{\cdot}4$ kcal)[2]) ist die Übertragung von einem Phenylkern zum anderen schlechter als im Stilben ($U = 3{\cdot}21$ kcal), aber besser als im Diphenyläthan ($U \geqq RT$). Dies steht in vollständiger Übereinstimmung mit wellenmechanischen Rechnungen von E. Hückel loc. cit., aus denen hervorgeht, dass die Bindung zwischen den beiden Phenylkernen im Diphenyl in ihren Eigenschaften zwischen einer Doppel- und einer einfachen Bindung steht. Dementsprechend ist auch das chemische Verhalten der beiden Phenyle im Diphenyl anders als das der Phenyle etwa im Diphenylmethan oder

[1]) Die Differenz der Bindungsenergien der M.V. von Styrol und Stilben bzw. Phenylacetylen und Tolan ist durch den Einfluss eines sterischen Effektes — bedingt durch den zweiten Phenylkern — verringert. Ein ähnlicher sterischer Einfluss ergibt sich bei der Assoziation von Fettsäuren. Obwohl eine Assoziation der $COOH$-Gruppe stattfindet, nimmt die Assoziationsenergie U mit dem Längerwerden der gesättigten, aliphatischen Kette ab. Briegleb, G., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 58. [2]) Briegleb, G. und Schachowskoy, Th., Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 255.

Dibenzyl. Die Ergebnisse über die konstitutive Abhängigkeit des Verhaltens der ungesättigten K.W. bei Molekülverbindungsbildung mit polaren Molekülen stützt also auch im Falle des Diphenyls in bester Weise die quantenmechanischen Rechnungen von E. Hückel.

III. Parallelität zwischen der Neigung der Phenyl- und Diphenyl-K.W. zur M.V.-Bildung und anderen physikalischen Eigenschaften der K.W.-Komponente.

Die charakteristische konstitutive Abhängigkeit der B.E. der M.V. der Phenyl- und Diphenylkohlenwasserstoffe drückt sich auch in anderen physikalischen Eigenschaften dieser K.W. aus und steht im Zusammenhang mit einer Reihe von Erscheinungen, die man allgemein an solchen Molekülen beobachtet, in denen bestimmte charakteristische Gruppen (Kernsysteme, *COOH*- oder *CO*-Gruppen usw.) durch eine oder ein System von Doppel- oder Dreifachbindungen miteinander verbunden sind[1]) (Lichtabsorption, Fluorescenz, Refraktion, Raman-Spektrum, Verbrennungswärme usw.) Es würde den Rahmen der Arbeit weit überschreiten, auf diese Zusammenhänge näher einzugehen. Hier soll nur auf gewisse konstitutive Analogien im optischen Verhalten einiger Mono- bzw. Diphenylkohlenwasserstoffe mit dem Gang der B.E. der M.V. mit Trinitrobenzol hingewiesen werden. Der charakteristische Sprung der B.E. der M.V. der K.W. bei Unterbrechung der Konjugation durch Dazwischenschaltung einer CH_2-Gruppe (z. B. in Allylbenzol, Dibenzyl und Dibenzylbutadien) geht völlig analog mit einer entsprechenden stark ausgeprägten Veränderung im Absorptionsspektrum dieser Kohlenwasserstoffe. Wie vor allem aus den Untersuchungen von K. W. Hausser, R. Kuhn und A. Smakula[2]) hervorgeht, werden die mit steigender Zahl der $C=C$-Bindungen immer näher dem Sichtbaren liegenden und immer höher absorbierenden Absorptionsbanden der Diphenylpolyene sprunghaft nach kürzeren Wellen verschoben, wenn die Konjugation der Doppelbindungen unter sich oder mit einem Phenylkern durch eine CH_2-Gruppe unterbrochen wird.

Dieser Parallelismus des absorptionsspektroskopischen Verhaltens der Diphenyl-K.W. und ihrer Neigung zur M.V.-Bildung ist ohne weiteres zu deuten, falls man in Analogie zu den aromatischen,

[1]) Über einige solche Gesetzmässigkeiten vgl. Briegleb, G. und Wolf, K. L., Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. **21**, Heft 3. 1931.
[2]) Hausser, K. W., Kuhn, R. und Smakula, A., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 363, 371, 387, 384. Smakula, A., Angew. Chem. **47** (1934) 657.

kondensierten Ringsystemen[1]) annimmt, dass die von HAUSSER-KUHN und SMAKULA gefundenen charakteristischen Absorptionsbanden der Diphenylpolyene ihre Entstehung einer Anregung der miteinander in Austausch stehenden freien p-Elektronen des Phenylkerns und der konjugierten Doppelbindungen verdanken. Letzten Endes sind alle für diese K.W. typischen physikalischen und chemischen Eigenschaften auf die Existenz der freien p-Elektronen zurückzuführen.

Das Dibenzyl hat im Absorptionsspektrum eine langwellige Absorptionsbande ($\lambda_{max} \approx 2590$ Å). Diese langwellige, den Phenylkernen zukommende Absorptionsbande (H. LEY und H. DIRKING[2])) verdankt ihr Entstehen wahrscheinlich einer Anregung der p-Elektronen, da die hydrierten Ringkohlenwasserstoffe mit nur σ-Bindungen erst merkliche Absorption im Gebiete < 2000 Å zeigen (G. BRIEGLEB)[3]).

Der Absorptionscharakter des Benzols ist im Dibenzyl nicht wesentlich geändert. Dasselbe gilt auch für die Absorption des Dibenzyläthylens, dessen Absorption der des Dibenzyls sehr ähnlich ist. Die langwelligere der beiden zur Äthylengruppe[4]) gehörigen Banden prägt sich, wegen ihrer im Vergleich zur Benzolbande recht geringen Absorptionshöhe überhaupt nicht aus[5]). Geht man dagegen zum Stilben über, d. h. verknüpft man die $C=C$-Brücke direkt mit dem Phenylkern, so verändert sich der Charakter und die Lage des Absorptionsspektrums prinzipiell, es tritt eine deutliche Verschiebung der Lichtabsorption gegen das sichtbare Spektrum ein. Im Stilben besteht eine unmittelbare Resonanzkopplung der Doppelbindungselektronen und der p-Elektronen der beiden Phenylkerne. Während man im Dibenzyl oder Dibenzyläthylen die Absorption der in sich abgeschlossenen p-Elektronengruppe der Phenylgruppen misst, tritt im Stilben die Eigenabsorption einer neuen in sich geschlossenen Elektronengruppe in Erscheinung. Diese in der Absorption sich so charakteristisch auswirkende Zusammengehörigkeit der freien p-Elektronen des ganzen Stilbenmoleküls bedingt aber auch — wie sich aus obigen Ausführungen ergab — eine gesteigerte Wechselwirkung bei der M.V.-Bildung mit organischen Nitrokörpern.

---

[1]) BRIEGLEB, G., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 58. [2]) LEY, H. und DIRKING, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1331. [3]) Vgl. Anm. 1, S. 305. [4]) LÜTHY, A., Z. physik. Chem. **107** (1923) 285. ARENDS, B., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 1936. Die Äthylengruppe hat im U.V. zwei Banden. Eine kurzwellige, intensive Bande $\lambda_{max} = 1890$, $\log x = +3{\cdot}9$ und eine weniger intensive langwellige Bande $\lambda_{max} = 2345$, $\log x = -1{\cdot}2$. [5]) LEY, H. und DIRKING, H., loc. cit.

Die charakteristische konstitutive Abhängigkeit der Absorptionsspektren drückt sich auch in den Exaltationswerten der Molarrefraktionen der Kohlenwasserstoffe aus.

Das analoge Verhalten der Absorption und Exaltation ist verständlich, da nach der allgemeinen Dispersionsformel Absorption und Refraktion miteinander zusammenhängen. Es lässt sich zeigen — vgl. eine spätere Arbeit — dass sich die Exaltationswerte direkt aus den von HAUSSER-KUHN und SMAKULA gemessenen charakteristischen Absorptionsbanden im ultravioletten Teil des Spektrums zwischen 2000 bis 4000 Å berechnen lassen.

Tabelle 5.

Kohlenwasserstoff	Bindungsenergien der Molekülverbindungen mit Trinitrobenzol	λ_{max} in Å	$E_{\alpha\,spez}$
Dibenzyl	$\geqq RT$	2540	0·22
Stilben	3·21	3100	3·75
Diphenylbutadien	2·88	3340	7·53
Dibenzylbutadien	$\geqq RT$	2350	—
Diphenylbuten[1]	1·47	—	1·22 [1]
Diphenylhexatrien	2·45	—	10·70
Diphenylhexadien [1]	1·61	—	2·28 [1]
Tolan	2·07	—	2·76
Stilben	3·21	3100	3·75
Diphenylbutadiin	1·83	—	5·23
Diphenylbutadien	2·88	3340	7·53

[1]) Die Refraktionen von Diphenylbuten-1 und Diphenylhexadien-1, 5 wurden in Benzollösung gemessen:

Lösung	Konz. %	n_α^{20}	d_4^{20}	$R_{\alpha\,gelöst}$	
		1. Diphenylbuten-1.			
1	3·550	1·49870	0·8821	69·71	
2	2·880	1·49812	0·8812	70·03	$R_{\alpha\,extr.} = 70·4 \pm 0·2$ cm³
3	1·500	1·49697	0·8796	70·21	(Refraktion bei Verdünnung auf ∞)
4	1·107	1·49664	0·8791	70·49	
		2. Diphenylhexadien.			
1	3·853	1·49956	0·8823	80·88	
2	1·810	1·49752	0·8799	81·22	$R_{\alpha\,extr.} = 81·9 \pm 0·2$ cm³
3	1·480	1·49717	0·8795	81·47	
4	0·358	1·49658	0·8788	81·83	

In Tabelle 5 sind für einige Kohlenwasserstoffe die Bildungswärmen der M.V. mit Trinitrobenzol, die von K. W. Hausser, R. Kuhn und A. Smakula gemessenen λ_{max} der höchsten Absorptionsbanden der Kohlenwasserstoffe im kurzwelligen U.V. und die spez. Exaltation E_{spez} für H_{α} zusammengestellt, soweit die Daten bekannt sind.

Die Tabelle 5 zeigt, dass der Sprung der B.E. von Dibenzyl nach Stilben von einer entsprechenden Veränderung in λ_{max} und R_{spez} begleitet ist. Dasselbe gilt für die Reihe Diphenylbutadien, Dibenzylbutadien, Diphenylbuten und Diphenylhexadien. Selbst die in den Bindungswärmen zum Ausdruck kommende Mittelstellung der Dreifachbindung zwischen der Einfach- und der Doppelbindung prägt sich ebenso in den Exaltationswerten aus. E_{α} ist für Dibenzyl $<$ Tolan $<$ Stilben, ferner ist E_{α} für Diphenylbutadiin $<$ Diphenylbutadien.

Wir legen den Ergebnissen über die konstitutive Abhängigkeit der B.E. und deren Zusammenhang mit dem auf Grund quantenmechanischer Rechnung sich ergebenden Ladungsverteilungszustand der K.W. deshalb ganz besondere Bedeutung bei, weil die in der vorliegenden Arbeit aufgefundenen Zusammenhänge auch für Fragen des Reaktionsmechanismus und der Katalyse von ganz besonderem Interesse sind, gewähren sie doch einen tieferen quantitativen Einblick in die Veränderung der Ladungsverteilung in Molekülen infolge einer durch die Anlagerung eines Fremdmoleküls hervorgerufenen zunächst lokalisierten Störung. Wir sind in der Lage, auf der in dieser Arbeit entwickelten Grundlage die vor allem für die Katalyse und eine Reihe anderer Probleme wichtige Frage, unter welchen konstitutiven Bedingungen eine an einer bestimmten Stelle des Moleküls hervorgerufenen Störung sich über das ganze Molekül fortpflanzt, quantitativ zu klären.

Der Karlsruher Hochschulvereinigung danken wir bestens für Bereitstellung von Mitteln.

Bemerkungen zur Bestimmung des Deuteriumgehaltes von Wasserstoffgemischen nach der Mikrowärmeleitfähigkeitsmethode von Farkas.

Von

Karl Wirtz.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 3. 36.)

Es werden einige Schwierigkeiten, die beim Arbeiten mit der oben genannten Methode auftreten, diskutiert und die Möglichkeit ihrer Beseitigung angegeben. Es zeigt sich, dass die Apparatur in manchen Fällen etwas vereinfacht werden kann (Fig. 2).

§ 1. Die grossen experimentellen Schwierigkeiten, die erfahrungsgemäss bei der Handhabung der Mikrowärmeleitfähigkeitsanordnung von Farkas[1]) zur Bestimmung des Deuteriumgehaltes von Wasserstoffgemischen sich einstellen, und andererseits die Tatsache, dass sie die einzige Methode ist, die die Zusammensetzung auch sehr kleiner Mengen von isotopem Wasserstoff[2]) sehr genau (die Konzentration lässt sich bis auf etwa $\pm 0{\cdot}1\%$ bestimmen) zu messen gestattet, lassen es wünschenswert erscheinen, die bei verschiedenen Untersuchungen[3]) an einer neuen Apparatur erworbenen Erfahrungen an dieser Stelle zu besprechen; zumal da es sich ergeben hat, dass an der Farkasschen Anordnung einige, wenn auch nicht sehr wesentliche Änderungen empfehlenswert sind[4]).

---

[1]) Farkas, A., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 344 (hier wird die Anordnung für Ortho-Parawasserstoffgemische beschrieben). Farkas, A. und L., Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 467. Farkas, A., Light and Heavy Hydrogen. Cambridge 1935. S. 134ff. [2]) Sofern es sich um die Untersuchung kleiner Mengen von schwerem Wasser mit entsprechender Genauigkeit handelt, ist die Methode nach Harteck bequemer. Vgl. hierzu die Angaben bei Reitz, O. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 427 und bei Geib, K. H. und Steacie, E. W. R., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 217. [3]) Vgl. z. B. Wirtz, K., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 309. [4]) Nach Fertigstellung des Manuskriptes der vorliegenden Arbeit erschien in der „Nature", worauf hier besonders hingewiesen sei, eine Diskussion über die Farkassche Wärmeleitfähigkeitsmethode, in der von Newell, Purcell, Gregory, Ellingham (Nature **137** (1936) 69) die Brauchbarkeit der Anordnung bezweifelt wurde. Die Ausführungen scheinen erneut anzudeuten, dass die experimentellen Schwierigkeiten der Methode erheblich sind. Andererseits bestätigt die vorliegende Arbeit durchaus die Angaben von Farkas (Nature **137** (1936) 315) über die Brauchbarkeit und Genauigkeit der Anordnung.

Die Wirkungsweise der Mikromethode ist in den zitierten Arbeiten von FARKAS ausführlich beschrieben. Ihr Grundprinzip ist, dass wegen des verschiedenen Verlaufes der spezifischen Wärmen bzw. Wärmeleitfähigkeiten des leichten und schweren Wasserstoffes bei tiefen Temperaturen sowohl die Einstellung reproduzierbarer Drucke als auch die eigentliche Wärmeleitungsmessung auf Temperatur- bzw. Widerstandsmessungen eines elektrisch geheizten Messdrahtes zurückgeführt werden. Dieser ist in einer Glasröhre, der ,,Messzelle", ausgespannt, die in flüssige Luft getaucht wird. Die Druckeinstellung erfolgt bei einer relativ niederen Temperatur T_1, die eigentliche Messung in einem höheren Temperaturbereich des Messdrahtes, in den man durch Kurzschliessen eines festen Widerstandes im Heizstromkreis des Messdrahtes gelangt. Durch diese höhere Heizung stellen sich, je nachdem ob bei T_1 leichter oder schwerer Wasserstoff eingefüllt wurde, verschiedene Temperaturen T_2 bzw. T_2' mit entsprechend verschiedenen empirisch zu bestimmenden Widerständen Ω ein. Zu Isotopengemischen gehören ,,Widerstandswerte" zwischen T_2 und T_2', die ebenfalls durch empirische Eichung festgelegt werden müssen. Der Unterschied zwischen T_2 und T_2' hängt stark von der Wahl von T_1 ab.

Hält man sich sowohl hinsichtlich der äusseren Abmessungen der ,,Messzelle" und des Messdrahtes als auch der Temperaturen und der Drucke und endlich hinsichtlich der Einfüll- und Druckregulierungseinrichtungen genau an die FARKASschen Angaben, so treten nach den bisherigen Erfahrungen beim Betrieb der Apparatur folgende Schwierigkeiten auf:

1. Während der Einfüllung von Isotopengemischen und bei der Druckregulierung besteht infolge der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten der Moleküle H_2, HD und D_2 die Gefahr der Entmischung der Isotope, die sich durch Nichtreproduzierbarkeit der Widerstandswerte äussert.

2. Auch bei Vermeidung der unter 1 angeführten Störungen beobachtet man häufig Änderungen der Widerstandswerte, und zwar a) solche, die kurzzeitig eintreten und jede Messung unmöglich machen. Sie rühren von Verunreinigungen des Messdrahtes her. Und dann b) solche, die sich über Stunden und Tage erstrecken, welche gewissermassen einer Verschiebung der Eichkurve entsprechen.

Auf die Behebung dieser Schwierigkeiten soll kurz eingegangen werden.

§ 2. Die Entmischung der Wasserstoffisotope kann sowohl während des Pumpens in das Messgefäss als auch bei der Regulierung des Druckes in der Messzelle mit dem Regulierventil eintreten[1]). Diese Störung lässt sich einfach vermeiden (Fig. 1). Eine Probe des zu untersuchenden Wasserstoffes wird zunächst in der üblichen Weise durch eine Schleuse S aus dem Behälter P entnommen. Hierbei tritt keine Entmischung ein.

Die weitere Behandlung kann auf zweierlei Art geschehen. Ist die Probe so klein, dass sie möglichst gut ausgenutzt werden muss,

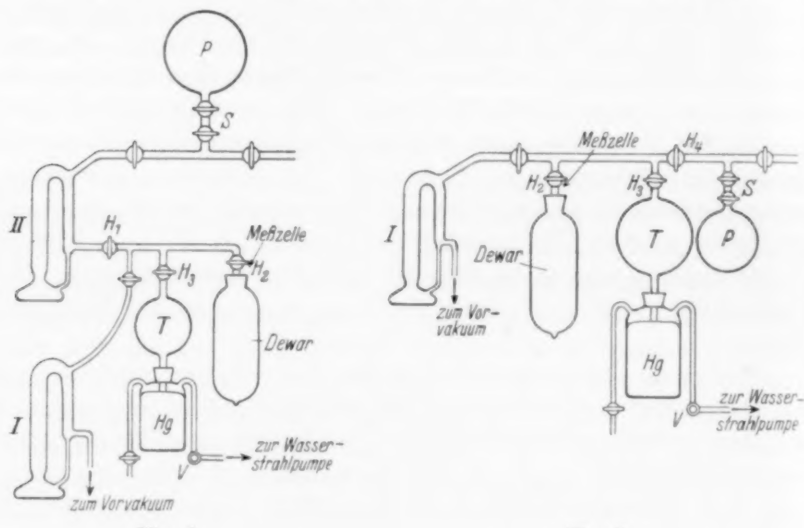


Fig. 1. Fig. 2.

Die Mikrowärmeleitfähigkeitsanordnungen. (In beiden Figuren sind die elektrischen Zuführungen zu der Messzelle, sowie Ausfrierfallen usw. der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.)

so pumpt man sie mit Hilfe der Pumpe II bei geöffneten Hähnen H_1 und H_2 und H_3 in die Messzelle und eine mit ihr verbundene TÖPLER-Pumpe T von hinreichend grossem Volumen. Dann wird H_1 geschlossen und nun mit Hilfe des durch ein Ventil V feinregulierbaren Quecksilberniveaus der TÖPLER-Pumpe der Druck in der Messzelle auf den gewünschten Wert gebracht. Dies geht nahezu ohne Druckdifferenzen und deshalb ohne Entmischungen vor sich, wenn man

[1]) Vgl. die Fig. 2 bei FARKAS, A. und L., Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 467 und Fig. 2, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 348.

die Regulierung langsam vornimmt. Nach einigen Sekunden wird H_2 geschlossen und die Messung ausgeführt.

Steht etwas mehr Wasserstoff zur Verfügung, so ist die Pumpe I entbehrlich. Man lässt (Fig. 2) aus der Schleuse S das Gas einfach in die mit dem Messgefäss verbundene Töpler-Pumpe strömen, wartet kurze Zeit, bis etwa dabei eingetretene Entmischungen sich ausgeglichen haben, und reguliert dann nach Schliessen von H_4 in derselben Weise wie oben mittels der Töpler-Pumpe den Druck in der Messzelle langsam ein und schliesst zuletzt H_2. Beide Anordnungen arbeiten äusserst zuverlässig. Die Pumpe I dient jeweils zur Evakuierung der ganzen Apparatur. Das Volumen T der Töpler-Pumpe betrug in beiden Fällen etwa 200 cm³.

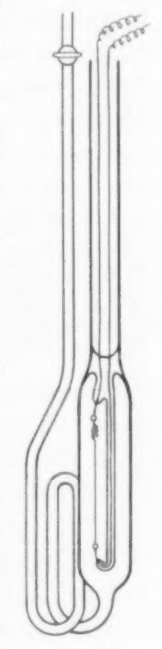


Fig. 3.
Die Messzelle.

§ 3. Die unter 2 genannten Schwierigkeiten sind weniger leicht zu beheben, da ihre Ursachen schwer erfassbar sind. Es muss dazu auf den Bau und die Behandlung der Messzelle eingegangen werden. Es hat sich als praktisch erwiesen, der Messzelle die in Fig. 3 angegebene Form zu geben. Der Messdraht wird aus Wollaston-Draht durch elektrolytisches Abätzen der Silberschicht in Salpetersäure und nachheriges Spülen in heissem Wasser und Äther oder Alkohol hergestellt. Die Zelle taucht möglichst tief in eine etwa 2 Liter fassende Dewar-Flasche, so dass sie immer von flüssiger Luft umgeben ist, da eine kurzzeitige Erwärmung der Messzelle die Eichung, wie auch Farkas angibt, vollständig ändert. Eine neue Messzelle muss vor Gebrauch mehrere Stunden lang unter gleichzeitigem Baden in heissem Wasser und Erhitzen des Messdrahtes auf 400° bis 500° C ausgepumpt werden[1]). Zeigt eine in Betrieb befindliche Zelle die unter 2 erwähnten kurzdauernden Schwankungen, die von Verunreinigungen (Spuren Sauerstoff und ähnliches) herrühren können, so muss die Zelle in derselben Weise von neuem gereinigt werden. Die kurzzeitigen Schwankungen liessen sich auf diese Art bei allen Zellen (es wurden etwa 20 Stück untersucht) beseitigen. Nach jedem Bad ist allerdings eine vollständig neue Eichung notwendig.

[1]) Vgl. hierzu O. Reitz und K. F. Bonhoeffer (Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 377) und E. Fajans (Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 241), die diese Angabe zuerst gemacht haben.

Die anderen unter 2b genannten sich über Tage erstreckenden Verschiebungen der Eichkurve sind häufig auch durch grösste Sauberkeit in der ganzen Apparatur nicht zu beheben. FARKAS gibt in seiner Arbeit eine Eichkurve wieder vom Typ der in Fig. 4a angegebenen. Die eine Kurve erhält man für Mischungen, die nur H_2 und D_2 enthalten, die andere für Mischungen, in denen H_2, D_2 und HD

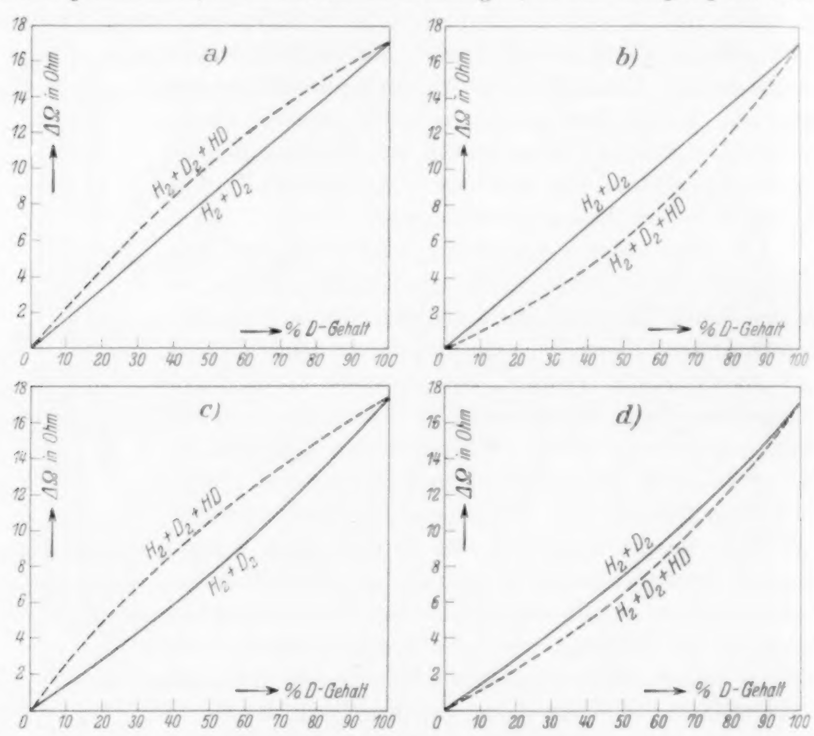


Fig. 4. Empirische Eichkurven der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle, die an einem Messdraht beobachtet wurden.

im Gleichgewicht miteinander sind. Man findet die letztere, wenn man Mischungen von H_2 und D_2 über einen heissen Pt-Draht leitet. Als Erklärung für den nach oben durchgebogenen Verlauf der Kurve, die den Gleichgewichtswasserstoff darstellt, wird angegeben, dass die spezifische Wärme der HD-Moleküle etwa der der D_2-Moleküle entspricht. Bei den vorliegenden Versuchen konnten jedoch nicht immer solche Kurven erhalten werden, sondern häufig solche, wie sie in den Fig. 4b bis 4d dargestellt sind und andere, die trotz gleicher Vor-

behandlung des Messdrahtes vollständig willkürlich verliefen[1]). Die in Fig. 4 angegebenen Typen von Eichkurven wurden an ein und demselben Messdraht beobachtet, ohne dass eine Ursache hätte angegeben werden können. Teils gingen sie im Verlauf der Messungen kontinuierlich ineinander über, teils traten sie nach einem neuen Bad auf. Bei anderen Zellen wieder blieben die Eichkurven monatelang reproduzierbar.

Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, dass bei den angegebenen Drucken, bei denen die freie Weglänge gross gegen den Drahtdurchmesser ist, für die Wärmeableitung der Akkommodationskoeffizient massgebend ist. Der Akkommodationskoeffizient hängt sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit des Messdrahtes ab und kann für jede Molekülsorte einen völlig anderen Wert haben. Die Möglichkeiten für geringe Änderungen der Drahtoberfläche und damit der Akkommodation sind so zahlreich, dass es nicht möglich ist, reproduzierbare oder konstante Akkommodation zu erhalten. Unmessbar kleine Spuren von Sauerstoff, Hahnfett oder geringe Erwärmungen können die Ursache sein.

Die Differenz $\Delta\Omega$ (entsprechend $T_2 - T_2'$) der Widerstandswerte für reines H_2 und D_2 ändert sich in der Regel nicht oder nur wenig, vgl. Fig. 4. Sie betrug bei den untersuchten Messzellen, die genau nach den Farkasschen Angaben betrieben wurden, stets etwa zwei- bis dreimal soviel, wie Farkas angibt.

Die Schwierigkeiten, die sich aus den langsamen Änderungen der Eichkurven ergeben, können nun dadurch behoben werden, dass man stets einen Vorrat von Eichwasserstoffen verschiedenster Zusammensetzung hat, die sich je etwa um 15 bis 20% D-Gehalt unterscheiden. Jede Konzentrationsmessung schliesst man dann in zwei solche Eichmessungen ein, zwischen denen linear interpoliert werden kann, da alle Eichkurven erfahrungsgemäss durchaus stetig verlaufen. Mit diesem Verfahren lässt sich die Konzentration ohne weiteres auf $\pm 0{\cdot}1$% genau bestimmen.

§ 4. Zum Schluss sei bemerkt, dass die verschiedensten Typen von Messzellen untersucht worden sind, z. B. solche mit längeren Messdrähten, anderen Gefässdurchmessern usw. Diese Zellen haben

[1]) Vgl. hierzu eine Bemerkung von A. und L. Farkas (Proc. Roy. Soc. London (A) **152** (1935) 138), wo angegeben wird, dass Unterschiede in der Empfindlichkeit verschiedener Messzellen gegenüber einzelnen Molekülsorten bestehen.

sich ausnahmslos nicht so gut bewährt wie die von FARKAS beschriebenen. Auch höhere Drucke in der Messzelle sind nicht vorteilhaft, da die stärkere Erwärmung der umgebenden flüssigen Luft leicht störende Siedeverzüge hervorruft. Der günstigste Druck liegt ziemlich genau bei 0·05 mm *Hg*. Ebenso haben andere Messtemperaturen T_1 und T_2 keine wesentlichen Verbesserungen der Messresultate ergeben.

Trotz der erwähnten Schwierigkeiten dürfte die FARKASsche Mikrowärmeleitfähigkeitsanordnung eine der geeignetsten Methoden zur Untersuchung der Zusammensetzung von Wasserstoffgemischen sein.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Februar 1936.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von E. ABEL, K. HILFERDING und O. SMETANA

Das Reaktionenspiel zwischen Oxalsäure, Jod, Jodat- und Jodion

III. Die Kinetik der Oxalsäure-Jodsäure-Reaktion

Z. physikal. Chem. (B) **32** (1936) 85 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 99 ist in der Zusammenstellung der „Ordnungen“ $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ in der mit „andererseits“ beginnenden Zeile statt $^1/_3$ $^2/_3$ . . . zu setzen $^2/_3$ $^1/_3$ . . . ;

auf S. 101, dritte Zeile von unten, ist statt

$$\bar{x}_u = \mp 2/\pi\, t \cdot \sqrt{} \quad \text{zu setzen} \quad \bar{x}_u\, t = \mp \frac{2}{\pi} \cdot \sqrt{} \; .$$

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 36– 1200.